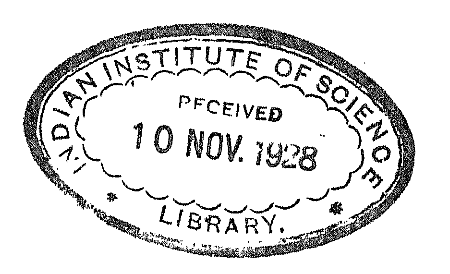
DISPERSOIDANALYSE

DIE METHODEN DER TEILCHENGRÖSSEN-BESTIMMUNG UND IHRE THEORETISCHEN GRUNDLAGEN

VON

FRIEDRICH-VINCENZ V. HAHN
HAMBURG

MIT 165 ABBILDUNGEN UND 110 TABELLEN





DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1928

Druck von C. G. Röder G. m. b. H. in Leipzig

MEINEM VATER
ZUGEEIGNET

ZWECK UND ZIEL DES HANDBUCHS DER KOLLOIDWISSENSCHAFT IN EINZELDARSTELLUNGEN

Für die weitere Entwicklung der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft erscheint eine sorgfältige, systematische und kritische Sammlung der bisherigen Einzelergebnisse besonders notwendig. Denn kaum ein Kennzeichen der Kolloidwissenschaft ist offenkundiger als die ungeheure Mannigfaltigkeit ihrer Phänomenologie und ihrer Theorie, und die entsprechende Schwierigkeit, diese große Zahl von Tatsachen und Gedanken zu beherrschen.

Der Forscher und der Studierende auf dem Gebiet der reinen Kolloidwissenschaft braucht heute nötiger eine möglichst geordnete Sammlung der bisherigen experimentellen und theoretischen Ergebnisse als z. B. neue theoretische Anregungen. Man findet heute wiederholt Publikationen, die nur darum berechtigten Anlaß zu Meinungsverschiedenheiten geben, weil ihr Verfasser die bisherigen Ergebnisse auf dem betreffenden Gebiete nicht vollständig kennt. Es ist dies zuweilen gar nicht verwunderlich in Anbetracht der Tatsache; daß kolloidwissenschaftliche Ergebnisse in den verschiedensten Zeitschriften veröffentlicht werden, und daß in manchen Gebieten (man denke z. B. an die Kolloidchemie der Biokolloide) die Fülle der in den letzten Jahren geförderten Einzeltatsachen überwältigend groß ist.

Der Fachgenosse auf dem Gebiet der angewandten Kolloidwissenschaft, insbesondere auch der Techniker, befindet sich in noch schwierigerer Lage beim Bestreben, die Ergebnisse der wissenschaftlichen Kolloidforschung für seine Probleme auszuwerten. Vielfach ist es heute nur möglich, durch persönliche Fühlungnahme mit einem Kenner der Kolloidliteratur Aufklärungen über technische Kolloidprobleme zu erhalten. Es fehlen z. B. sorgfältige und einigermaßen vollständige Monographien der kolloidchemischen Eigentümlichkeiten vieler wichtiger technischer Kolloide, wie Kautschuk, Stärke, Zellulose, Ton usw., welche das langwierige und ungenügende Nachschlagen der Zeitschriften- und Zentralblattliteratur zu ersetzen vermögen.

Das geplante Handbuch will in seinen einzelnen, völlig selbständigen Bänden und Monographien eine möglichst sorgfältige, möglichst geordnete und möglichst erschöpfende Sammlung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse

des Gesamtgebietes der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft bringen. Jeder Band soll das in ihm behandelte Thema so vollständig darstellen, daß er nicht nur einen zuverlässigen Überblick gewährt, sondern in erster Annäherung das Nachschlagen der Originalliteratur zu ersetzen vermag.

Es sind nicht Monographien beabsichtigt, die nur von einem speziellen theoretischen Standpunkt aus ein einseitiges Bild des Themas geben. Vielmehr soll besonderes Gewicht gelegt werden auf die Sammlung und Schilderung möglichst aller experimentellen und theoretischen Ergebnisse, soweit sie natürlich der Kritik standhalten. Bestehen über ein Thema starke Meinungsverschiedenheiten, so sollen Vertreter beider Betrachtungsweisen eingeladen werden, dasselbe Thema von ihren verschiedenen Gesichtspunkten aus nebeneinander darzustellen, so daß der Leser des Handbuches beide Darstellungen zur Verfügung gestellt bekommt. Im Vordergrund soll indessen immer die besonders gewissenhafte Darstellung experimenteller Tatsachen stehen im Hinblick auf ihre größere Wertbeständigkeit gegenüber den ständig wechselnden Theoremen. In diesem Sinne sollen kennzeichnende Tabellen, Kurven und Figuren reichlich herangezogen werden, ohne daß natürlich das Handbuch nur zu einem Tabellenwerk gemacht werden soll. Besonderer Wert soll fernerhin auf möglichst sorgfältige Literaturangaben gelegt werden.

Die Bände des Handbuches sollen ihrem Leser die Sicherheit geben, daß keine wesentliche Tatsache und kein folgenreicher Gedanke auf dem behandelten Gebiete seiner Aufmerksamkeit entgehen kann, und daß er gewissenhafte Auskunft auch über Einzelheiten, Zahlen und Methoden, Gleichungen und Theoreme, in ihnen findet, soweit sie zur Zeit der Abfassung der Bände vorgelegen haben.

Wo. Ostwald.

VORWORT.

Als ich von dem Herausgeber der „Handbücher der Kolloidwissenschaft" die ehrenvolle Aufforderung, den Band „Dispersoidanalyse" zu bearbeiten, erhielt, war ich mir darüber klar, daß es unmöglich sein würde, eine lückenlose Darstellung dieses Gebietes der Dispersoidwissenschaft zu verfassen, und während des mehrere Jahre erfordernden Literaturstudiums vor Beginn der Zusammenstellung des vorliegenden Buches bin ich, je länger, desto mehr, in dieser Meinung bestärkt worden.

Mehrere Gründe wirken zusammen, und die Arbeit kann daher nicht als in sich abgeschlossen angesehen werden. Die hauptsächliche Ursache hierfür ist, daß die Methoden der Korngrößenbestimmung noch nie ausführlich zusammengestellt worden sind, so daß die Originalliteratur in jedem einzelnen Falle gesucht werden mußte. Außer den Zeitschriften der reinen, physikalischen, geologischen, biologischen und Kolloidchemie waren die Organe der Bodenkundler und vor allem der Technologen durchzusehen. Gerade von den letztgenannten konnte trotzdem nur eine kleine Auswahl berücksichtigt werden, denn in der Industrie der Seife, des Kautschuks, der Düngemittel, der Farben, der Fette, Öle und Harze, der Abwässer, des Zementes, der Nahrungsmittel usw., um nur die wesentlichsten zu nennen — überall finden sich Hinweise auf Dispersoidanalysen, und meist nicht in selbstständigen Arbeiten, sondern als Nebenbemerkungen und Fußnoten.

Besonders erschwerend und die Vollständigkeit vereitelnd ist die Tatsache, daß gerade die dispersoidanalytischen Methoden von vielen industriellen Betrieben geheimgehalten werden. Die Öffnung der Laboratorien, die in bezug auf die Methoden der chemischen Analyse vor Jahren zu einer so starken Anregung der chemischen Analytik geführt, ja erst eine Systematik der Analyse ermöglicht hat, ist auf kolloidchemischem Gebiet leider noch nicht erfolgt. Sie zu erreichen, wäre nach meiner Auffassung, der ich auch anderweitig Ausdruck gegeben habe, eine der fruchtbarsten Aufgaben der Kolloidgesellschaft.

Zu der Art der Bearbeitung der Materie ist nur wenig vorauszuschicken. Die Einteilung ist die gleiche, wie ich sie schon bei der Darstellung im Abderhaldenschen Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden angewandt habe; bei der gewählten Disposition ist zu hoffen, daß Wiederholungen tunlichst ausgeschaltet sind.

In weitgehendem Maße habe ich bei der Beschreibung der Methoden und bei theoretischen Ausführungen die Autoren selbst zu Worte kommen lassen. Ich maße mir nicht die Befähigung an, fremde Apparate usw. besser beschreiben zu können, als diejenigen, die die Meßarten ersonnen haben. Diese Darstellungsart hat sich ja auch bei anderen Handbüchern (z. B. in den „Herstellungsmethoden" The Svedbergs) vorzüglich bewährt, und ist meines Erachtens besonders da am Platze, wo der Leser in die Lage versetzt werden soll, ohne Einsicht der ursprünglichen Arbeiten, nur nach den Ausführungen eines Handbuches, Messungen anzustellen. Dieser „Ersatz" der Originalliteratur ist, soweit er überhaupt möglich ist, immer bei der Abfassung des vorliegenden Buches angestrebt worden.

Im Untertitel des Buches sind die theoretischen Grundlagen der dispersoidanalytischen Methoden besonders erwähnt. Sie nehmen jedoch einen verhältnismäßig geringen Raum in den folgenden Darstellungen ein, denn von sehr vielen gilt das Wort Goethes: „Theorien sind gewöhnlich Übereilungen eines ungeduldigen Verstandes, der die Phänomene gern los sein möchte und an ihrer Stelle deswegen Bilder, Begriffe, ja oft nur Worte einschiebt."

Besondere Sorgfalt wurde der Bearbeitung des Registers zugewandt; die Hoffnung, daß sich das Buch als Nachschlagewerk in Industrielabaratorien etc. einführen wird, ließ den, das gewöhnliche — in Deutschland leider meist sehr bescheidene — Maß überschreitenden Umfang der Register berechtigt erscheinen. Die im Buche als Bestandteile von Rezepten oder als Beispiele von Dispersoidanalysen erwähnten Substanzen sind in einem „Stoffregister" getrennt behandelt, damit jeder, der über irgendeine Verbindung arbeitet, sofort nachsehen kann, ob und in welcher Weise diese bereits dispersoidanalysiert ist, oder bei den Methoden der Teilchengrößenbestimmung eine Rolle spielt.

Dem Buch sind, an der dritten Umschlagseite befestigt, sechs Tabellen gesondert beigegeben; diese befinden sich in gleicher Form auch im Text des Buches. Da diese Tabellen (Maschenweite von Seidengazen, Dispersitätsgrad von Ultrafilter-Eichflüssigkeiten, Viskosität der gebräuchlichsten Dispersionsmittel, Flockungsintensität der Koagulatoren, Umrechnungstafeln für Diffusions- und Sedimentationsmessung) im Laboratorium häufig verwendbar sind, erschien es praktisch, sie in einer Form nochmals beizulegen, in der sie, ohne Inanspruchnahme des Buches gebraucht werden können.

Herrn Prof. Brauer, dem Ärztlichen Direktor des Allgemeinen Krankenhauses Eppendorf, der mir zur Abfassung des vorliegenden Buches weitgehend Befreiung von meinen anderweitigen Verpflichtungen gewährte, bin ich besonderen Dank für sein verständnisvolles Entgegenkommen schuldig.

Für Unterstützungen jeglicher Art bin ich besonders meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Wo. Ostwald, zu aufrichtigstem Dank verpflichtet,

der als der beste Kenner der dispersoidanalytischen Methodik mir seine Erfahrungen in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte.

Bei den Vorarbeiten, wie bei der Abfassung half mir in ausgedehntestem Maße meine Frau Dorothea. Viele Teile dieses Buches danken die Entstehung ihrer Initiative, so daß mir die Ausarbeitung in der vorliegenden Gestalt schwerlich ohne ihre Hilfe möglich gewesen wäre.

Einen großen Teil der Abbildungen zeichnete mein Mitarbeiter, Herr Dr. Hermann Junker, wofür ich ihm herzlich verpflichtet bin. Seiner sachverständigen und feinsinnigen Darstellungskunst verdankt das Buch seinen besonderen Schmuck.

Beim Korrekturlesen unterstützte mich mein Vater sowie Herr Dr. Junker in bereitwilligster Weise.

Für vielseitige Hilfeleistung bei Korrektur und Register endlich bin ich Fräulein E. Hoff und Herrn Aug. F. Thölcke zu Dank verpflichtet.

Meinen zum Teil exzessiven Wünschen bezüglich Umfang und Ausstattung des Buches trug der Verleger, Herr Theodor Steinkopff, weitgehendst Rechnung; es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm auch an dieser Stelle vielen Dank für sein stetes Entgegenkommen sowie für die gute Ausstattung des Buches auszusprechen.

Viele Fachgenossen haben mich mit Hinweisen auf Literatur und mit Bekanntgabe eigener Erfahrung unterstützt. Ihnen allen sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt. Endlich bitte ich die Kollegen, die Lücken in den Darstellungen dieses Buches bemerken, mich davon freundlicherweise in Kenntnis zu setzen.

Hamburg, den 23. September 1927.

Friedrich-Vincenz v. Hahn.

INHALTSVERZEICHNIS.

Zweites Kapitel.

Filtrations-Dispersoidanalyse.

Drittes Kapitel.

Diffusiometrische Dispersoidanalyse.

Viertes Kapitel.

Die dispersoidanalytische Anwendung des Stokesschen Gesetzes.

Seite

Sechstes Kapitel.

Einige spezielle Methoden.

Nachtrag.

VERZEICHNIS DER FIGUREN.

VERZEICHNIS DER TABELLEN.

Einleitung.

§ 1. Einführung.

1. Zweck und Ziel der Dispersoidanalyse.

Es ist im Wesen des menschlichen Erkenntnistriebes begründet, daß die Frage nach der stofflichen Natur der Umwelt die Forschung in vorwiegendem Maße beschäftigt. Bis in die neueste Zeit herrschte die allgemeine Ansicht, daß allein die chemische Zusammensetzung eines Produktes dessen Eigenschaften bestimmt; erst in den letzten Jahrzehnten lehrte die Erfahrung, daß neben den analytisch feststellbaren Eigentümlichkeiten noch andere Eigenschaften der Materie deren Wirksamkeit, sei es in biologischer oder technischer oder wie immer gearteter Richtung, bestimmen. Folgende Beispiele kennzeichnen den Weg dieser Erkenntnis.

Zwei Präparate von Kalomel zeigen analytisch genau die gleiche Zusammensetzung und im biologischen Versuch gänzlich verschiedene Giftwirkung: Es ergibt sich, daß die Korngröße von maßgebendem Einfluß ist.

Gewisse Wismutpräparate führen bei intramuskulärer Applikation zu Entzündungen der Gewebe, dagegen andere, chemisch gleiche, werden ohne weiteres vertragen: Auch hierbei ist die Teilchengröße das Ausschlaggebende.

In der angewandten Botanik kennt man seit langem den Einfluß der Teilchengröße von Phosphatverbindungen auf die Resorption durch die Pflanze und stellt ebenso an die zur Schädlingsbekämpfung verwendeten staubförmigen Gifte eine besondere Anforderung betreffs des Dispersitätsgrades.

Die Kautschukindustrie mißt erfahrungsgemäß einer chemischen Analyse des zur Vulkanisation verwendeten Schwefels nur geringen Wert bei, falls dieser nur nicht zu stark verunreinigt ist: Die Güte des Vulkanisates wird in erster Linie durch die Feinheit des Schwefelpulvers bedingt.

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß es unmöglich ist, a priori anzugeben, welche Fläche man mit einem bestimmten Quantum einer Erd- oder Schwermetallfarbe bedecken kann, wenn der Farbton vorgeschrieben ist: Je nach dem Vermahlungsgrad der Produkte ist die Deckkraft verschieden.

Nicht der Gehalt an Kieselsäure, sondern die Korngröße bedingen die Klärkraft der in der Ölindustrie verwendeten Bleicherden.

Doch spielt nicht nur in Biologie und Technik, sondern in allen Naturwissenschaften neben der chemischen Zusammensetzung, oft sogar in stärkerem Maße als diese, die Verteilung der Materie eine ausschlaggebende Rolle. Der Meteorologe weiß, daß nicht der Wassergehalt, sondern die Verteilung der Feuchtigkeit in der Luft die Trübung und Nebelbildung bedingt. — Der Geologe berücksichtigt die Feinheit der Erdteilchen, die die Ackerkrume bilden, wenn er das Wasserbindungsvermögen untersucht. In der Mineralogie spielt die Größe der „Keime" bei der Kristallisation eine ausschlaggebende Rolle, und von dem Dispersitätsgrad der Verunreinigungen hängt die Farbe der Mineralien oft wesentlicher ab als von der chemischen Zusammensetzung dieser Beimengungen.

Es würde heißen, ein zweites Handbuch der kolloidchemischen Technologie[1]) schreiben, wollte man alle die Gebiete aufzählen, in denen neben der chemischen Zusammensetzung die Teilchengröße von ausschlaggebender Wichtigkeit ist. Schon die wenigen aufgeführten Beispiele werden zeigen, welche Bedeutung der Dispersoidanalyse als der Lehre von der Messung der Teilchengröße oder dem Dispersitätsgrad zukommt. Die Dispersoidanalyse ist ein integrierender Teil der Kolloidchemie geworden und ist sogar deren eigentliche Voraussetzung. Denn es möchte als selbstverständlich erscheinen — wenn es auch leider nicht immer beherzigt wird —, daß man erst die Teilchengröße zu bestimmen sucht, ehe man über die Funktionen dieser nach irgendeiner Richtung hin arbeitet. Man hat erkannt, wie geringe Variationen der Herstellungsbedingungen zu völlig verschieden dispersen Systemen führen; es ist ebenso ungenau, von der biologischen Wirksamkeit eines Wackenroderschen Schwefelsoles ohne Angabe seines Dispersitätsgrades zu sprechen, wie es die Angabe eines photochemischen Vorganges bei Anwendung „eines Rotfilters" sein würde, wenn nicht zugleich dessen spektrale Eigenschaften dargelegt werden. Wenn in dem letztgenannten Beispiel jeder Wissenschaftler eine Ungenauigkeit der Untersuchung sehen würde, während man in so vielen Untersuchungen die dispersoidanalytische Kennzeichnung noch vermissen muß, mag der Grund hierfür darin liegen, daß die Kolloidwissenschaft noch ein junger Zweig der Naturwissenschaften ist, deren Bedeutung wie die jeder Neuerung von vielen Seiten noch abgelehnt wird. Man hat oft der Kolloidwissenschaft zwei Vorwürfe gemacht, auf die basierend man ihre Existenzberechtigung als selbständigen Teil der exakten Wissenschaften abgelehnt hat: Sie sei zu qualitativ, und ihre direkte Anwendung auf technische und andere Probleme sei deshalb nicht möglich. Beide Vorwürfe treffen gerade den Zweig der Lehre von den dispersen Systemen, von dem diese Ausführungen handeln sollen, am wenigsten; denn tatsächlich hat man es mit einer exakt messenden Wissenschaft zu tun und, wie die Erfahrungen des Verfassers gezeigt haben, ist

[1]) Siehe z. B. R. E. Liesegang, Handbuch der kolloidchemischen Technologie (Dresden 1926).

gerade für dieses Gebiet das Interesse der Wissenschaftler der verschiedensten Disziplinen wie auch der Industrie ganz besonders groß.

Wenn in folgendem, dem Charakter eines Handbuches entsprechend, versucht wird, eine möglichst umfassende Darstellung des Gebietes zu geben, so ist es bei der Verschiedenheit der Anwendungsgebiete einleuchtend, daß je nach den Erfordernissen der Praxis diese oder jene Methode den Vorzug vor ähnlichen anderen genießen wird. In analoger Weise ist ja auch zum Beispiel die Charakterisierung einer Farbe für technische und wissenschaftliche Zwecke gänzlich verschieden: Dort erfolgt sie durch Angabe der Deckkraft, hier durch spektralphotometrische Kennzeichnung. Der Verfasser hat sich deshalb bemüht, für jede Methode Beispiele aus der Literatur anzuführen; die Auswahl dieser erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß nur solche Publikationen aufgenommen wurden, in denen quantitative, möglichst rezeptmäßige Daten mitgeteilt wurden. Selbstverständlich erhebt gerade dieser Teil des Handbuches im geringsten Maße den Anspruch auf Vollständigkeit.

2. Die historische Entwicklung der Dispersoidanalyse.

In Analogie zu der Angewohnheit, Thomas Graham (1805—1869) als den Begründer der Kolloidchemie, und zwar 1860, das Erscheinungsjahr seiner Diffusionsarbeit, als Geburtsjahr der Lehre von den dispersen Zuständen anzunehmen, müßte man die Anfänge der Dispersoidanalyse, der Lehre von der methodischen Erkennung und Festlegung des Zerteilungsgrades, in das Jahr 1911 verlegen, da zu dieser Zeit Wo. Ostwald zum erstenmal ein dispersoid-analytisches System aufgestellt hat. Wie es jedoch in Wirklichkeit schon vor Graham manchen Gelehrten gab, der über die Frage der Zerteilungen nachgedacht hat (Richter, Selmi, Faraday u.v.a.), so ist die Bestimmung der Teilchengröße selbstverständlich vor der Aufstellung des Begriffes einer Dispersoidanalyse längst ausgeübt worden.

Die Existenz jeder physikalischen Konstanten wird am leichtesten aus ihrer Änderung in einem sonst gleichbleibenden System erkannt. Man weiß aus den ältesten Kulturdenkmälern, die einen Einblick in die Lebenshaltung der Menschen geben, daß zu den Aufgaben der Frau das Zerkleinern der Getreidekörner gehörte. Es ist ganz natürlich, daß sich die Mahlende darüber Rechenschaft geben mußte, wann die erwünschte Feinheit des Mehles erreicht war und sie einen neuen Anteil der gleichen Behandlung unterziehen konnte. Die Korngröße des Mehles wird sie „auf optischem Wege“, d. h. durch Betrachten, sowie durch Befühlen (modern: „Griffigkeit“) festgestellt haben, und es ist anzunehmen, daß die primitiven Menschen dieser Zeiten so bereits praktisch „Dispersoidanalysen“ ihrer zum Leben notwendigen Nahrungsmittel angestellt haben.

In den Büchern Moses [1]) ist aufgezeichnet, daß die Ägypter besonders feinkörnige Ziegel brennen konnten, wenn sie zum Anrühren des Lehmes

[1]) Moses, Exodus 5, 7ff.

statt Wasser Abkochungen von Stroh und Heu verwendeten, eine Methode, auf die bekanntlich Acheson bei der Darstellung des kolloiden Graphits zurückgegriffen hat; dispersoidanalytische Erkenntnisse, an irgendeiner zufälligen Konstellation gewonnen, müssen die Ägypter zur bewußten Anwendung der tanninhaltigen Flüssigkeiten geführt haben.

Genaue Kenntnis über die Korngröße der Rohmaterialien müssen nach neueren Forschungen auch die Phönizier besessen haben, die die ersten Gläser schmolzen, auch die Chinesen, die zuerst die Porzellanerde brannten. Über die historische Entwicklung des Filtrierens hat Bechhold eine interessante Zusammenfassung gegeben[1]. Diese wenigen Andeutungen, die die Geschichte der Materialkunde bietet, mögen genügen, zu zeigen, daß die Dispersoidanalyse sicher älter ist als die chemische Analyse.

Als zu Beginn des vorigen Jahrhunderts die Naturwissenschaften einen besonderen Aufstieg erlebten, wurden natürlich auch die Methoden zur Bestimmung des Dispersitätsgrades besonders ausgebaut: Alles dies längst vor der Zeit Grahams. Die Schlämmanalyse konnte bereits 1825 von Sivart quantitativ bearbeitet werden; Jeremias Benjamin Richter machte sich bereits 1802 richtige Vorstellungen von der Verteilung des Goldes in den Rubingläsern. Von der „Aufsolvierung" des edlen Metalles, dem Übergang vom grobdispersen, kompakten Metall in die in Wasser verteilbare Form, wußten ja schon alchimistische Hersteller des aurum potabile.

Während von den Anfängen der Kultur an bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts dispersoidanalytische Erwägungen nur auf Sinneseindrücken (Auge und Gefühl) basierten, schuf Graham die erste Methode einer exakten Teilchengrößenbestimmung. Er untersuchte die Diffusion disperser Teilchen durch Membrane. Hieraus entwickelte sich die Ultrafiltration, die Diffusion und die Dialyse, drei Gruppen von Methoden zur Dispersoidanalyse, die heute im Vordergrund des Interesses stehen.

Die wissenschaftlichen optischen Methoden erhielten erst durch die theoretischen Untersuchungen über das Mikroskop (1873) von Ernst Abbe (1840—1905) und die Erfindung des Ultramikroskops (Siedentopf und Zsigmondy 1904) eine Basis, auf die sich eine Dispersoidanalyse von zwei Hauptgebieten der dispersen Systeme, den grobdispersen und kolloiden, aufbauen ließ. Die Nephelometrie, sozusagen die makroskopische Ultramikroskopie, war jedoch schon seit den Arbeiten Faradays (1791 bis 1867) und Tyndalls (1826—1893) systematisch verwendbar geworden.

Eine weitere Gruppe von Methoden ergab sich aus theoretischen Erwägungen, die sich an die Namen Stokes, v. Smoluchowski, Perrin, Einstein knüpfen. Die Grundlagen zu diesen Arbeitsweisen wurden hauptsächlich um die Jahrhundertwende aufgefunden.

---

[1]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 257 (1907).

§ 2. Die Einteilung der dispersen Systeme.

1. Klassifikation.

Aus dem historischen Abriß (§ 1) ersieht man, daß das Bedürfnis nach dispersoidanalytischer Erkenntnis bis in die graue Vorzeit zurückreicht. Die erste systematische Behandlung dieser Wissenschaft erfolgte durch Wo. Ostwald. In der zweiten Auflage des bekannten Grundrisses der Kolloidchemie (1911) befindet sich zu Anfang, im „Kleinen Praktikum" zum Schluß der Entwurf einer Dispersoidanalyse, in der die wesentlichsten Kennzeichnungen eines Zerteilungszustandes zusammengestellt sind. Im weiteren Ausbau dieser von Wo. Ostwald geschaffenen Grundlage hat der Verfasser in mehreren Publikationen dispersoidanalytische Untersuchungsgänge zusammengestellt, die jedoch stets speziellen Anforderungen entsprachen (biologisch, technisch, pharmakologisch); er erachtet es als besonderen Glücksumstand, daß er diese ordnende und sichtende Arbeit zum Teil unter der Führung Wo. Ostwalds vornehmen konnte.

Offenbar kann man, wie bei jeder Analyse, auch hier von qualitativer und quantitativer Analyse sprechen; erstere dient dem Zweck, zu erkennen, in welche Gruppe von Zerteilungen (grobdispers, kolloid und molekular) ein gegebenes System einzuordnen ist; die quantitative Dispersoidanalyse hingegen läßt erkennen, welche absolut oder relativ gemessene Teilchengröße eine Substanz hat. Selbstverständlich muß auch hier die qualitative Analyse der quantitativen vorausgehen, und wie bei der chemischen Analyse zeigt sich auch hier, daß einzelne Methoden besser zur qualitativen Erkenntnis führen, während sich bisher nur wenige zur quantitativen Messung aus-

Tabelle 1.
Die Systematik der Kolloide (nach R. Zsigmondy).

<table>
<tr><td>0,1 $\mu\mu$</td><td>1 $\mu\mu$</td><td>10 $\mu\mu$</td><td>100 $\mu\mu$</td><td>1 μ</td><td>10 μ</td><td>100 μ</td><td>1 mm</td></tr>
<tr><td colspan="4">Ultramikroskopisches Gebiet</td><td colspan="4">Mikroskopisches Gebiet (die Teilchen werden objektähnlich abgebildet)</td></tr>
<tr><td colspan="4">Quarz in Wasser sedimentiert nicht merklich</td><td colspan="4">Quarz sedimentiert</td></tr>
<tr><td colspan="4">Öltröpfchen in Wasser entrahmen nicht merklich</td><td colspan="4">Öltröpfchen in Wasser entrahmen</td></tr>
<tr><td colspan="4">Teilchen passieren Papierfilter</td><td colspan="4">Teilchen werden vom Papierfilter zurückgehalten</td></tr>
<tr><td colspan="8">Brownsche Bewegung</td></tr>
<tr><td colspan="5">Teilchen bewegen sich
sehr lebhaft langsam</td><td colspan="3">Teilchen bewegen sich nicht merklich</td></tr>
<tr><td colspan="2">Kristalloide Lösungen</td><td colspan="2">Hydrosole, kolloide Lösungen</td><td colspan="4">Suspensionen</td></tr>
<tr><td colspan="8">Trübungen</td></tr>
</table>

bauen ließen. Ganz allgemein wird man solche physikalische Eigenschaften zur Dispersoidanalyse benutzen können, deren meßbare Intensität eine Funktion des Dispersitätsgrades ist. Zur qualitativen Begutachtung einer Dispersion im speziellen kommen solche Erscheinungen in Frage, deren Gradient eine möglichst sprungweise Änderung bei den Teilchengrößen zeigt, die allgemein als (willkürlich gewählte) Grenzen der einzelnen Verteilungsarten angenommen werden.

Zsigmondy[1]) hat diese Eigenschaften in Tabelle 1 dargestellt.

Welche Untersuchungsarten zur Festlegung der Grenzen zwischen kolloiden und grobdispersen Systemen einerseits, zwischen kolloiden und molekularen andererseits, anzuwenden sind, geht noch deutlicher aus folgender Tabelle hervor, die die Geltungsbereiche der typischsten Methoden zeigt.

Tabelle 2.

Grundriß einer Dispersoidanalyse (nach Wo. Ostwald).

Dispersitätsgrad:	grobdispers 0,1 μ	kolloid 1 $\mu\mu$	molekular
Bezeichnung der Teilchen der dispersen Phase:	Mikronen	Sub- und Ultramikronen	Amikronen
Optische Eigenschaften	Mikroskopisch abbildbar	Ultramikroskopisch erkennbar	Nicht auflösbar
Filtration	Durch Filtrieren zerlegbar	Läuft unzersetzt durch Papierfilter Durch Ultrafiltrieren zerlegbar	Läuft unverändert durch Membrane
Sedimentation	Sedimentiert spontan	Sedimentiert spontan nicht	
Koagulation	Elektrolytzusatz beeinflußt die Sedimentation meist wenig	Elektrolytzusatz zerlegt die Systeme durch Ausflockung	Durch Zusätze nicht ausflockbar

Neben diesen hauptsächlichen Gruppen von Methoden kommt für dispersoidanalytische Messungen noch eine große Anzahl anderer in Frage, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

2. Die Bezeichnung der einzelnen Dispersoid-Fraktionen.

Aus den genannten Zusammenstellungen geht hervor, daß man alle Teilchen über 0,1 μ Größe als grobdispers, alle unter 1 $\mu\mu$ als molekulardispers und alle zwischen 0,1 μ und 1 $\mu\mu$ liegenden als kolloid bezeichnet.

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., 25 (Leipzig 1920).

Im grobdispersen und kolloiden Gebiet können nun aber Teilchen sehr verschiedener Korngröße vorkommen, für die in einzelnen Fällen Namen vorhanden sind.

Bei den Kolloiden spricht man von hochkolloiden Zerteilungen, wenn die Teilchen etwa 10—1 $\mu\mu$ Größe haben, von grobkolloiden bei Teilchendurchmesser von 100—10 $\mu\mu$. Da die Erkenntnis der kolloiden Zerteilung in technischen Betrieben noch ziemlich wenig verbreitet ist, sind noch keine speziellen Namen für feinere Unterschiede des Dispersitätsgrades eingeführt worden.

Anders liegen die Verhältnisse bei den grobdispersen Systemen. Hier finden sich sehr viele Namen für Systeme bestimmter Teilchengröße; so teilt man, um nur ein Beispiel zu nennen, die Graphite in Flinz I, Flinz II, Kleinflinz, Staub, Puder ein, wobei die erstgenannten die gröbsten Systeme bezeichnen.

Am intensivsten ist ein Einteilungsprinzip von den Bodenkundlern durchgeführt worden. Im folgenden seien einige dieser Einteilungen wiedergegeben.

Allerdings sind z. B. die „amtlichen" Bezeichnungen sehr wenig genau. Die preußische Geologische Landesanstalt[1]) unterscheidet und bezeichnet

Teilchen über 2 mm als Grand
2 —0,05 mm als Sand
0,05—0,01 mm als Staub
unter 0,01 mm als feinste Teile

Noch weniger Abstufungen macht die französische Behörde, die dem Congrès internat. d'Agriculture in Paris 1900[1]) die Bezeichnungen vorschlug:

Teilchen über 5 mm als Stein (cailloux)
5—1 mm als Kies (graners)
unter 1 mm als Feinerde[2])

Dagegen ist die englische Bezeichnung sehr fein abgestuft. Das Bureau of Soils[3]) unterscheidet folgende Fraktionen:

Teilchen		
über 2	mm	= Kies (gravel)
2 —1	mm	= Feinkies (fine gravel)
1 —0,5	mm	= Grobsand (coarse sand)
0,5 —0,25	mm	= Mittlerer Sand (medium sand)
0,25—0,10	mm	= Feinsand (fine sand)
0,10—0,05	mm	= Sehr feiner Sand (very fine sand)
0,05—0,01	mm	= Schlamm (silt)
0,01—0,005	mm	= Feinschlamm (fine silt)
kleiner als 0,005	mm	= Ton (clay)

---

[1]) Zit. n. Bagger, Diss. 16 (Königsberg 1902).

[2]) Die französische Bezeichnung für Feinerde ist bei Bagger nicht angegeben; es gelang leider dem Verfasser nicht, die amtliche Bezeichnungsweise in Erfahrung zu bringen.

[3]) Zit. nach A. Atterberg, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 2, 317 (1912).

Sehr brauchbare Einteilungen schlugen später W. Williams und Atterberg vor. Williams[1]) unterscheidet:

Teilchen von			
10—3 mm	= Kies		
3—1 mm	= grober	Sand	
1—0,5 mm	= mittlerer		
0,5—0,25 mm	= feiner		
0,25—0,01 mm	= grober	Staub	
0,01—0,005 mm	= mittlerer		
0,005—0,0015 mm	= feiner		
unter 0,0015 mm	= Schlamm		

In dieser Einteilung ist inkorrekt, daß der Ausdruck „Schlamm" schon ein System mit flüssigem Dispersionsmittel voraussetzt, während die anderen Namen für Pulver üblich sind. Diesen Nachteil vermeidet Atterberg[2]), der folgendermaßen einteilt:

Teilchen		
über 2,0 mm	= Kies	
2,0—0,2 mm	= Sand	2,0—0,6 kiesiger Sand 0,6—0,2 gewöhnlicher Sand
0,2—0,02 mm	= Mo	0,2—0,06 Feinsand 0,06—0,02 Mehlsand
0,02—0,002 mm	= Schluff (Staub)	0,02—0,006 grober Schluff 0,006—0,002 feiner Schluff
unter 0,002 mm	= Schlamm oder Ton	

Für das schwedische Wort Mo (gesprochen Mu) für Teilchen von 0,2—0,02 mm findet sich nach der Ansicht Atterbergs keine deutsche Bezeichnung. An anderer Stelle[3]) schlug Atterberg für diese Fraktion die Benennung Feinsand vor, im Gegensatz zu Grobsand (2,0—0,2 mm).

Die einzigen Dispersitätsbezeichnungen, die nicht nur für Bodenproben angegeben wurden, stammen von Seeger[4]), der folgende Namen vorschlug:

Teilchen von	
0,333—0,040 mm	= Sand
0,040—0,025 mm	= Staub
0,025—0,010 mm	= Schluff
unter 0,010 mm	= Tonsubstanz

§ 3. Die Definition des Dispersitätsgrades.

1. Die Bedeutung des Dispersitätsgrades.

In den angeführten Schemata ist von dem Begriff des Dispersitätsgrades bereits Gebrauch gemacht worden, und es ist nunmehr erforderlich, die Definition dieses Grundbegriffes der Dispersoidwissenschaft darzulegen.

---

[1]) W. Williams, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **18**, 225 (1889).

[2]) A. Atterberg, Intern. Mitt. f. Bodenkunde **2**, 317 (1912).

[3]) A. Atterberg, Intern. Mitt. f. Bodenkunde **4**, 30 (1914); zit. nach E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, Heft 4 (1924).

[4]) A. H. Seeger, Ges. Schriften S. 33; zit. nach E. P. Bauer (l. c.); die gleiche Einteilung verwendete schon E. Schöne, Über Schlämmanalysen (Berlin 1867).

Trotz der Bedeutung des in Rede stehenden Begriffes für alle Untersuchungen dispersoidchemischer Art findet sich in der Literatur nur eine Darlegung der Definition (s. u.). Betrachtet man zunächst ein isodisperses System, also eine Aufschlämmung gleichgroßer und gleichförmiger Teilchen, so ist die Angabe der Teilchengröße gleichbedeutend mit der des Dispersitätsgrades, wobei letzterer der Gradient der ersteren sein würde. Was man in der überwiegenden Mehrzahl der in diesem Handbuch zu besprechenden Methode bestimmt, ist nun in der Tat die Größe der Teilchen der dispersen Phase.

Die Wirksamkeit einer Zerteilung ist vor allem begründet in der Zunahme der absoluten Oberfläche der gesamten dispersen Phase, bezogen auf deren Gesamtvolumen. Wie enorm die Steigerung der Gesamtoberfläche bei gleichbleibendem Volumen und zunehmender Zerkleinerung ist, zeigt die Tabelle 3, auf die Wo. Ostwald[1]) zuerst hingewiesen hat.

Tabelle 3.
Wachstum der Oberflächenwerte eines Würfels bei zunehmender dezimaler Zerteilung (nach Wo. Ostwald).

Seitenlänge	Anzahl der Würfel	Gesamtoberfläche	Spezifische Oberfläche
1 cm	1	6 qcm	6
1 mm = 1×10^{-1} cm	10^3	60 qcm	$6 \cdot 10^1$
0,1 mm = 1×10^{-2} cm	10^6	600 qcm	$6 \cdot 10^2$
0,01 mm = 1×10^{-3} cm	10^9	6000 qcm	$6 \cdot 10^3$
1 μ = 1×10^{-4} cm	10^{12}	6 qm	$6 \cdot 10^4$
0,1 μ = 1×10^{-5} cm	10^{15}	60 qm	$6 \cdot 10^5$
0,01 μ = 1×10^{-6} cm	10^{18}	600 qm	$6 \cdot 10^6$
1 $\mu\mu$ = 1×10^{-7} cm	10^{21}	6000 qm	$6 \cdot 10^7$
0,1 $\mu\mu$ = 1×10^{-8} cm	10^{24}	60000 qm	$6 \cdot 10^8$
0,01 $\mu\mu$ = 1×10^{-9} cm	10^{27}	600000 qm	$6 \cdot 10^9$
0,001 $\mu\mu$ = 1×10^{-10} cm	10^{30}	6 qkm	$6 \cdot 10^{10}$

Auf den Vorzug des Ostwaldschen Vorschlages, als Dispersitätsgrad nicht die Korngröße, sondern das Verhältnis der Oberfläche zur Masse zu bezeichnen, weist unter anderem v. Weimarn[2]) hin, der Unterschiede an Baryumsulfatsystemen gleicher Teilchengröße fand, je nachdem „holoedrische Kristalle“ oder „Wachstumsfiguren in der Art der durchbrochenen Sterne“ vorlagen. Nach diesen Ausführungen wäre eine Klassifikation der dispersen Systeme nach der spezifischen Oberfläche besonders sinngemäß. Allerdings hat sie bisher keine praktische Bedeutung erlangen können, da erst neuerdings Methoden zur Messung der Gesamtoberfläche eines Systemes geschaffen wurden (Kap. 5).

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl., 85 (Dresden 1909).
[2]) P. P. v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie, 55 (Dresden 1911).

2. Drei Definitionen des Dispersitätsgrades.

Aus diesen Gründen ist man auf eine Einteilung nach der Teilchengröße angewiesen. Die Definition erübrigt sich, wenn es sich um isodisperse Systeme handelt. Nach irgendeiner der später zu beschreibenden Methoden ermittelt man diese Teilchengröße und hat somit ein Charakteristikum des Systemes gewonnen. Anders liegen diese Dinge bei polydispersen Systemen; es ist bekannt, daß man nur in verschwindend geringen Fällen isodisperse Systeme zu bearbeiten hat. Es wird an anderer Stelle darzulegen sein, auf welche Schwierigkeiten man stößt, wenn es sich als notwendig erweist, zu Testzwecken ein isodisperses Sol herzustellen. Aus diesem Grunde ist es durchaus notwendig, die Definition des Dispersitätsgrades für polydisperse Systeme darzulegen.

Man kann den mittleren Dispersitätsgrad hauptsächlich nach drei Richtungen hin definieren. Das Mittel aus der maximalen und minimalen Teilchengröße als durchschnittlichen Dispersitätsgrad anzunehmen, wie es in vielen Publikationen zu finden ist, erscheint fehlerhaft, da ein einzelnes großes oder kleines Teilchen das Gesamtergebnis bereits ausschlaggebend ändern kann. Unter Zugrundelegung einer statistischen Aufstellung, wie viele Teilchen eines untersuchten Volumens je einem — etwa von 10 μ zu 10 μ abgestuften — Dispersionsbereich angehören, kann man die Häufigkeit des Vorkommens in Rechnung stellen und das Integral über sämtliche Werte als mittleren Dispersitätsgrad annehmen. Bei dieser Rechnungsweise wiegt ein feindisperses Teilchen ein grobdisperses auf, auch wenn dieses das Vielfache der Masse von jenem hat; man erhält auf diese Weise in den meisten Fällen ein Ergebnis, das zugunsten der feinen Teilchen verschoben ist. Drittens ist eine Definition möglich, die die Masse der Teilchen berücksichtigt und somit den letztgenannten Fehler ausschließt. Der mittlere Dispersitätsgrad ergibt sich dann als die dritte Wurzel aus dem arithmetischen Mittel der Volumina sämtlicher gemessener Teilchen. Diese Definition und die auf sie gegründete Messung gibt das anschaulichste Bild der tatsächlichen Verhältnisse; bei einem isodispersen System muß die Anzahl der Teilchen, multipliziert mit dem spezifischen Gewicht und dem Volumen des Einzelteilchens, die Gesamtmasse ergeben (wobei freilich die Annahme gemacht wird, daß die Dichte in dispersem und in kompaktem Zustand identisch ist, was nicht ganz richtig ist). Die zuletzt angegebene Definition ermöglicht die gleiche Rechnung bei polydispersen Systemen und ist auch aus diesem Grund den anderen Definitionen unbedingt vorzuziehen. Je nach der Definition ergeben sich bedeutend verschiedene Werte des Dispersitätsgrades polydisperser Systeme, was folgendes Beispiel näher dartun möge: Zerschlägt man z. B. einen Stein von 1 ccm Volumen, so soll man unter geeigneten Bedingungen weitgehend gleichgroße Bruchstücke erhalten, dazu aber ein feines Steinmehl, das an den Flächen der gröberen Stücke durch

Aneinanderreiben entsteht. Nimmt man z. B. an, daß die Bruchstücke 0,1 cm Kantenlänge hätten, so würden 1000 Bruchstücke entstehen; die Masse eines dieser stelle den in Staub zerfallenen Anteil dar, der etwa kolloide Dimensionen habe (0,1 μKantenlänge), dann erhält man 999 Bruchstücke von 1 mm Kantenlänge und 1 Billion Teilchen von 0,1 μ Kantenlänge. Nach der ersten Definition wäre die mittlere Teilchengröße 10 μ; nach der zweiten Definition 0,1 μ; nach der dritten Definition 0,98555 mm.

Dieses Beispiel zeigt, zu welchen absurden Werten man kommt, wenn man nicht in der angeführten Art die Teilchenmasse mit berückichtigt. Im Hinblick auf die enormen Differenzen in diesem, allerdings extrem gewählten Falle ist durchaus zu fordern, daß in wissenschaftlichen Mitteilungen bei der Angabe des mittleren Dispersitätsgrades angegeben wird, was unter diesem verstanden ist.

Inwieweit der „mittlere Teilchendurchmesser" den Anforderungen einer genauen dispersoidanalytischen Angabe genügt, untersuchte u. a. Odén[1]). Dem „mittleren Teilchendurchmesser" stellte er den „wirklichen Teilchendurchmesser" gegenüber, der nur dadurch festzustellen sei, daß man Verteilungskurven aufnimmt, d. h. ermittelt, wieviel Gewichtsprozent von jeder Größe vorhanden sind. Wenn die Sole „gleichförmig anisopsegmatisch" sind, wenn also zwischen gewissen Grenzwerten alle möglichen Werte der Teilchengröße in gleicher Menge vorhanden sind, fällt die mittlere Teilchengröße mit der wirklichen zusammen. Nach Odéns Ansicht kann man die wahre Teilchengröße nur mittels hydrodynamischer Untersuchungen (s. § 21) messen. Die wahre Teilchengröße nennt Odén den Äquivalentradius und definiert den Äquivalentradius eines ungleichmäßig geformten Teilchens als den Radius der Kugel, die den gleichen hydrodynamischen Wert hat wie das Teilchen.

Es ist bemerkenswert, daß diese Gedankengänge fast 40 Jahre vorher bereits Hilgard[2]) entwickelt hat; diese Arbeit scheint Odén indessen unbebekannt gewesen zu sein. Hilgard versteht unter dem „hydraulischen Wert" x die Teilchengröße, infolge derer ein Wasserstrom von x mm Geschwindigkeit pro Sekunde das Teilchen entgegen der Richtung der Gravitation gerade mit fortnimmt; diese Definition wurde dann von Mayer[3]) nachgeprüft. Hinderlich steht der allgemeinen Anwendung der „hydraulischen Werte" der Umstand entgegen, daß in ihm das spezifische Gewicht der dispersen Phase implicite enthalten ist. Da man hin und wieder in bodenkundlichen Arbeiten die Angabe des hydraulischen Wertes noch findet, seien in der folgenden Tabelle 4 die Werte angegeben, die Mayer für Quarzsande gefunden hat. Man sieht, daß der hydraulische Wert bei sehr

---

[1]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **9**, 100 (1911); **26**, 109 (1920); Zeitschr. f. physik. Chem. **78**, 682 (1911).

[2]) E. Hilgard, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **2**, 443 (1879).

[3]) A. Mayer, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **19**, 228 (1890).

kleinen Teilchen mit abnehmendem Dispersitätsgrad schneller ansteigt als bei größeren Teilchen, ein Zeichen, daß nicht nur die hydrodynamischen Vorgänge für das Verhalten der Teilchen im aufsteigenden Wasserstrom verantwortlich zu machen sind.

Tabelle 4.
Teilchengröße und hydraulischer Wert von Quarzsanden (nach A. Mayer).

Bezeichnung der Fraktionen nach Williams	Bezeichnung der Fraktionen nach Hilgard	Durchmesser der Teilchen	Hydraulischer Wert
Mittelfeiner Sand . .	Grober Sand	0,50	64
Feiner Sand.	Mittelfeiner Sand . .	0,30	32
	Feiner Sand.	0,16	16
Grober Staub	Feinster Sand . . .	0,12	3
	Gröbster Schlamm. .	0,072	4
Mittelfeiner Staub . .	Grober Schlamm . .	0,047	2
	Schlamm	0,036	1
	Mittelfeiner Schlamm	0,025	0,5
Feiner Staub	Feiner Schlamm . . .	0,016	0,25
	Feinster Schlamm . .	0,010	0,125
Schlamm	Ton	< 0,010	< 0,125

3. Über Primär- und Sekundärteilchen.

In den bisherigen Ausführungen ist stets von „dem Teilchen“ die Rede; es erscheint fast paradox, wenn nunmehr versucht werden soll, die Definition für den Begriff „Teilchen“ aufzustellen. Es ist eindeutig klar, was unter einem Teilchen zu verstehen ist, wenn z. B. ein Edelmetall durch Feilen dispergiert und der feine Staub in einer indifferenten Flüssigkeit aufgeschlämmt wird. In der Beschreibung dieses Idealfalles sind zwei Bedingungen enthalten, die nur selten realisierbar sind; einerseits ist gesagt, daß die Teilchen voneinander (durch das Feilen) tatsächlich getrennt sind, also nach ihrer Abtrennung vom kompakten Metall auch nicht aneinanderkleben und haften; andererseits ist ein indifferentes Dispersionsmittel gefordert. Aus den folgenden Darlegungen ist zu ersehen, wie selten diese Bedingungen realisierbar sind. Zunächst das Zusammenlegen von Teilchen. Beobachtet man im Ultramikroskop ein kolloides System, so ist in den meisten Fällen gar nicht festzustellen, ob die beobachteten „Teilchen“ aus einer kompakten Masse bestehen oder ob sie „Sekundärteilchen“ sind, das heißt aus mehreren, in sich kompakten Primärteilchen zusammengesetzt sind. Auch die Sedimentationsversuche geben hierüber keine Auskunft; ob man also Primär- oder Sekundärteilchen mißt, wird in vielen Fällen nur aus der Vorgeschichte des Systemes zu ersehen sein. Besonders auffällig ist z. B. diese Tatsache bei der Beurteilung von Ruß-Suspensionen. Mißt man die Teilchengröße zunächst in einer wäßrigen Aufschlämmung und dann als Suspension in gesättigter wäßriger Lösung

von Octylalkohol, so findet man in letzterem Falle erheblich mehr Teilchen kleineren Volumens; sättigt man diese Octylalkohollösung noch mit Natriumarachinat, so findet man noch mehr noch kleinere Teilchen; die Erklärung für diese Erscheinung ist die zunehmende Dispergierung der Rußpartikel bei der schrittweisen Erhöhung der Oberflächenspannung des Mediums. Von der Herstellung des Rußes her ist ja auch die vollständige Raumerfüllung durch die Teilchen im Sinne kompakter Masse keineswegs gewährleistet, ja nicht einmal wahrscheinlich.

Auch wenn der Zusammenhang zwischen mehreren Primärteilchen nicht so grobsinnlich wahrnehmbar ist wie in dem angeführten Beispiel des Rußes, kann eine „Mizellarstruktur" einen zu geringen Dispersitätsgrad vortäuschen. Bestimmt man z. B. die Teilchengröße mittels der Viskosometrie, so kann diese Strukturbildung zu Fehlern Veranlassung geben.

4. Der Dispersitätsgrad lyophiler Sole.

Die andere Voraussetzung für die eindeutige Definition des „Teilchens" ist die Indifferenz des Dispersionsmittels. Hierbei handelt es sich darum, daß nicht nur kein chemischer Angriff, sondern vor allem auch kein kolloidchemischer auf das Teilchen durch das Medium erfolgen darf. Die wesentlichste Beeinflussung dieser Art ist die Quellung, der die meisten dispergierten Massen unterworfen sind. Je nach dem Grade dieser Quellung oder „Solvatation" unterscheidet man „hydrophobe und hydrophile" (J. Perrin), „lyophobe und lyophile" (H. Freundlich und Wo. Ostwald), „stark und schwach solvatisierte" (Wo. Ostwald) oder — um die neuesten Bezeichnungen anzuführen: „elektrokratische und solvatokratische" Kolloide (H. Freundlich und Wo. Ostwald). Im folgenden sollen die bisher wohl am meisten benutzten Ausdrücke „lyophil und lyophob" verwendet werden, die übrigens nicht identisch sind mit den allgemeineren Bezeichnungen Wo. Ostwalds: suspensoid und emulsoid, wie dies vielfach irrtümlich angenommen wird.

Den Unterschied zwischen lyophoben und lyophilen Kolloiden kann man sich nach Martin H. Fischer[1]) folgendermaßen verständlich machen:

Ein lyophobes System ist ein System, bei dem sich die disperse Phase im Dispersionsmittel und dieses in der dispersen Phase praktisch nicht löst; ein lyophiles System ist ein solches, bei dem die disperse Phase und das Dispersionsmittel weitgehende, jedoch nicht vollständige Löslichkeit ineinander zeigen. — Nach dieser, den Erfahrungstatsachen ausgezeichnet gerecht werdenden Einteilung würden vor allem bei der Beurteilung des Dispersitätsgrades der lyophilen Systeme Zweifel auftreten, was unter „Teilchen" zu verstehen ist: bei den lyophilen Systemen hat man es mit einer Lösung des Dispersionsmittels im dispersen Teilchen und einer Lösung des Teilchens im Medium zu tun; die gegenseitige Löslichkeit führt zu einem

[1]) Martin H. Fischer, Seifen und Eiweißstoffe, 35 (Dresden 1922).

Gleichgewicht, das durch die Konzentration bedingt ist. Wenn nämlich dem Teilchen nicht die zur maximalen Quellung (falls eine solche besteht) erforderliche Flüssigkeitsmenge dargeboten wird, ist es höher dispers als bei ausreichendem Dispersionsmittelvolumen. Bei unbegrenzt quellenden Substanzen (Gummi arabicum usw.) ist überhaupt kein Dispersitätsgrad zu ermitteln, der von der Konzentration unabhängig wäre. Nur die begrenzt quellenden Substanzen, wie z. B. Gelatine, erreichen eine maximale Teilchengröße bei einer endlichen Verdünnung. Wie aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird, gibt es in der Tat nur sehr wenig Methoden zur Bestimmung des Dispersitätsgrades lyophiler Systeme.

Im Gegensatz hierzu ist man bei der Bestimmung der Teilchengröße lyophober Sole darauf angewiesen, die Quellung dieser Teilchen zu vernachlässigen, eine Maßnahme, die meist keinen wesentlichen Fehler bedingt. Trotz dieser Schwierigkeiten ist die Fischersche Theorie als die zweckentsprechendste in diesem Handbuch verwendet worden.

5. Qualitative und quantitative Dispersoidanalyse.

Es ist bereits erwähnt worden, daß es wie bei der chemischen Erforschung der Materie, so auch bei der Dispersoidanalyse zwei Untersuchungsziele gibt, nämlich die qualitative und die quantitative Analyse, wobei die erstere stets der zweiten vorauszugehen hat, eine Forderung, die man, so selbstverständlich sie scheinen mag, oft außer acht gelassen sieht. Die Angabe der Messungsergebnisse der quantitativen Dispersoidanalyse wird sich wohl stets des c-g-s-Systemes zu bedienen haben; die Verwendung der Abkürzung 1 μ (Mikron) für den tausendsten Teil des Millimeters und 1 $\mu\mu$ (Millimikron) für den millionsten Teil des Millimeters erleichtert das Verständnis, da die störende große Zahl der Dezimalstellen vermieden wird. — Die qualitative Dispersoidanalyse bedient sich hingegen der Ausdrücke „grobdispers", „kolloid" und „molekulardispers", und es ist zunächst zu fragen, auf Grund welcher Tatsachen die Einteilung stattzufinden hat. Zsigmondy[1]) nahm als Grenze des kolloiden Gebietes zu dem grobdispersen die Teilchengröße 1 μ, zu dem molekulardispersen 1 $\mu\mu$ an (s. S. 5); später hat Wo. Ostwald darauf hingewiesen, daß es praktischer ist, die Grenze des kolloiden zum grobdispersen Gebiet auf die Größenordnung von 0,1 μ zu verlegen (s. S. 6), da hier die Grenze der Auflösbarkeit des Mikroskopes liegt, während die Grenze von 1 $\mu\mu$ zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen beibehalten wurde, da sie ungefähr mit der Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit zusammenfällt. Von Siedentopf[2]) sind die Namen für die Teilchen angegeben, die auf diese Klassifizierung zurückgehen und auch heute noch oft verwendet werden. Man nennt wegen ihrer Abbildbarkeit im Mikroskop die grobdispersen Teilchen Mikronen, die kolloiden Sub- oder Ultramikronen,

[1]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 22 (Jena 1905).
[2]) Siehe Raehlmann, Berliner klin. Wochenschr. 41, 862 (1904).

die auf optischem Wege nicht erkennbaren Moleküle und ihre Teilprodukte Amikronen. Die Anwendung dieser Nomenklatur stößt auf Schwierigkeiten, wenn man z. B. Systeme zu untersuchen hat, in denen disperse Phasen und Dispersionsmittel gleiche optische Eigenschaften haben; z. B. ist Glaspulver in Kanadabalsam als Dispersionsmittel offensichtlich grobdispers, trotzdem optisch nicht erkennbar; soll man die Teilchen deshalb als Amikronen bezeichnen? — Aus diesem Grunde sind die Namen grobdispers, kolloid, molekular einwandfreier, wobei das Gebiet der letzteren etwa den Kristalloiden Grahams entspricht; dieser Name mußte aber wieder fallengelassen werden, da die Kristallisierfähigkeit bekanntlich durchaus kein Reservatrecht der sich molekulardispers lösenden Substanzen ist, ganz abgesehen davon, daß, wie v. Weimarn und Wo. Ostwald zeigten, jeder Stoff in jedem der drei dispersen Systemgruppen auftreten kann.

Es muß jedoch bei Annahme des dargelegten Einteilungsschemas immer wieder auf zwei Eigentümlichkeiten desselben hingewiesen werden, nämlich daß die Grenzfestlegung bei 0,1 μ und 1 $\mu\mu$ willkürlich aus Praktischkeitsgründen erfolgt ist, und daß demzufolge alle Übergänge zwischen den drei Systemgruppen möglich und, noch mehr, wahrscheinlich sind. Schon Picton und Linder[1]) stellten Serien von Dispersoiden her, deren Dispersitätsgrad nach beiden Seiten über das kolloide Gebiet hinaus variierten. Die andere Tatsache, auf die verwiesen werden muß, da man sie meist vernachlässigt findet, ist die, daß es kaum jemals Systeme gibt, die rein kolloid oder rein grobdispers sind. Die physikalische Chemie nimmt an, daß es überhaupt keine gänzlich unlöslichen Substanzen gibt; demzufolge wird jedes System einen molekulardispersen Anteil enthalten, und selbst wenn es durch Dialyse gereinigt ist (vorausgesetzt, daß dies quantitativ möglich ist), wird ein neuer Anteil in molekulardisperse Lösung gehen, bis wieder das Gleichgewicht hergestellt ist. Für die exakte Dispersoidanalyse ist also vor allem auch die Angabe erforderlich, welcher Anteil der dispersen Phase sich in dem bezeichneten Dispersitätsgrad befindet.

§ 4. Die Behandlung der Substanzen vor der Dispersoidanalyse.

1. Das Aufbewahren disperser Systeme.

Der Behandlung von Substanzen bis zum Beginn der eigentlichen Dispersoidanalyse ist erheblich mehr Sorgfalt zuzuwenden als vor einer chemischen Analyse. Während man vor letzterer lediglich hygroskopische Stoffe, falls man ihren Wassergehalt analysieren will, vorher vor Feuchtigkeit oder oxydable Substanzen vor Luft oder photochemisch beeinflußbare Verbindungen vor Licht usw. schützen muß, kommt bei den dispersen Systemen hinzu, daß man sie so aufbewahren muß, daß der Dispersitätsgrad

[1]) H. Picton und S. Linder, Journ. of Chem. Soc. **61**, 148 (1892); **67**, 63 (1895).

möglichst keine Änderung erfährt. Es ist gleich vorweg zu nehmen, daß dies in vielen Fällen nicht möglich ist, so daß man eine Dispersoidanalyse sofort unternehmen muß, oder, mit anderen Worten, daß die Wiederholung der Dispersoidanalyse desselben Systemes nach kürzerer oder längerer Zeit andere Werte ergeben kann.

Chemische Veränderungen bei der Aufbewahrung sind schon erwähnt worden; man muß sich aber auch darüber klar sein, daß disperse Stoffe oft viel energischer reagieren als dieselben Stoffe im kompakten Zustand; z. B. erfolgt der Angriff der Feuchtigkeit auf Lezithin relativ langsam, disperses Lezithin wird fast momentan durch Spuren von Wasser zerstört. Auch die Oxydierbarkeit steigt mit zunehmender Zerkleinerung. Auch auf die Einwirkung von Licht ist hinzuweisen, das in weit stärkerem Maße disperse Materialien verändert als kompakte. Da die Änderung in der analytischen Zusammensetzung der dispersen Phase außerhalb der Grenzen dieses Handbuches liegt, mögen diese Hinweise genügen.

Veränderungen durch Bakterien sind die dispersen Systeme in außerordentlich vielen Fällen ausgesetzt. Während man bei der Aufbewahrung anorganischer Salze keinen Wert auf Sterilität zu legen braucht, kommt es vor, daß anorganische Sole schimmeln! Daß Schimmelpilze auch auf reinen Goldsolen vorkommen, ist von verschiedenen Autoren[1]) beschrieben worden, und ist wohl jedem, der sich mit derartigen Systemen beschäftigt, bekannt. Auch der Verfasser hat wiederholt auf Thallium- und Cadmiumsulfidsolen Schimmelbildung beobachtet, so daß man also auch anorganische Dispersoide schützen muß. In weit größerem Maße ist dies bei den Systemen mit organischer disperser Phase notwendig. Da z. B. für technische Verwendung die kolloiden Lösungen fast regelmäßig organische Schutzkolloide enthalten, ist die Gefahr der Zersetzung durch Mikroorganismen in hohem Maße zu befürchten. Besonders unangenehm ist es nun, daß bei der großen Infektionsmöglichkeit disperser Systeme die Schutzmaßnahmen sehr beschränkt sind. Man beschreitet zur Keimfreihaltung von chemischen Substanzen gewöhnlich zwei Wege: 1. den der Sterilisation und 2. den der Desinfektion. Beide Maßnahmen sind bei dispersen Systemen nur mit äußerster Vorsicht und Kritik anzuwenden. Die gewöhnliche Sterilisation setzt ein Erhitzen auf die Kochtemperatur des Wassers voraus; nun weiß man seit langem, daß sich der Dispersitätsgrad der meisten dispersen Systeme sehr stark durch Kochen ändert; in welcher Richtung dies erfolgt, ist von Fall zu Fall verschieden. Wo. Ostwald[2]) zeigte z. B., daß man Kongorubinlösungen, die durch geringen Säurezusatz blau werden, d. h. vergröbert

---

[1]) R. Zsigmondy, Lieb. Ann. d. Chem. **301**, 44 (1898); G. Bredig, Anorg. Fermente, 30 (Leipzig 1901); Liversidge, Chem. News **62**, 277 (1900); M. Williams, Ann. of Botan. **32**, 241 (1918); Friedenthal, Therap. d. Gegenw. **1918**; Matsunagu, Bakt. Zentralbl. **82** (zit. nach v. Plotho [s. u.]); O. v. Plotho, Biochem. Zeitschr. **110**, 1 (1920) u. v. a.

[2]) Wo. Ostwald, Koll. Beih. **10**, 179 (1919).

sind, wieder hoch dispers rot machen kann, wenn man sie aufkocht. Andererseits ist eine häufige Veränderung beim Kochen die Koagulation; wie Svedberg[1]) und später v. Hahn[2]) zeigten, ist die Koagulation durch Sieden eine ziemlich allgemeine Erscheinung der kolloiden Systeme; allerdings zeigte v. Hahn, daß die Vergröberung mit der Dampfblasenbildung im Zusammenhang steht, so daß man in vielen Fällen die direkte Ausflockung durch Erhitzen unter Druck vermeiden kann; wie weit aber schon durch die Erhitzung allein eine Teilchenvergrößerung möglich ist, bleibe dahingestellt. Eine andere Möglichkeit der Dispersitätsgradverringerung ist dadurch gegeben, daß beim Erhitzen die Löslichkeit der dispersen Phase oft steigt. Nun lösen sich aber die feinen Teilchen zuerst, und beim Abkühlen kristallisiert die Substanz unter Benutzung der zurückgebliebenen größeren Teilchen als Keime wieder aus, so daß man als Endeffekt Verschwinden des feindispersen Anteils und Vergröberung des gröber dispersen Anteils zu erwarten hat.

Eine vorsichtigere Form des Sterilisierens ist das Pasteurisieren, d. h. das fraktionierte Sterilisieren bei niederer Temperatur. Die letztgenannte Veränderung des Dispersitätsgrades durch Auflösen und Wiederniederschlagens der dispersen Phase ist auch hierbei möglich. Neuerdings zeigte sich aber, daß Proteinsole auch durch das Pasteurisieren bei Temperaturen unter der Koagulationstemperatur der Eiweiße in ihrer Verdaulichkeit geändert werden, was wiederum auf Dispersitätsgradänderungen zurückzuführen ist.

Der andere Weg, ein System keimfrei zu erhalten, ist der Zusatz von Desinfektionsmitteln. In der Biochemie hilft man sich meist mit Unterschichten von Chloroform oder Überschichten von Toluol, Benzol usw. Auch diese Maßnahme ist bei dispersen Systemen bedenklich, denn an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten kann es in den meisten Fällen zu Adsorptionen kommen. Dies hängt von den verschiedensten Faktoren ab; Wo. Ostwald[3]) beschreibt einen Versuch der Adsorption von Kupfersulfiden durch Toluol, in welchem je nach der elektrischen Ladung verschiedene Vorgänge beobachtet werden können. Auch in Gemischen von grobdispersen Substanzen in Aufschlämmungen kommt es zu Adsorptionszerlegungen. Hat man es mit dispersen Systemen zu tun, an deren disperser Phase Stoffe adsorbiert sind, so können die Desinfektionsmittel, die ja meist oberflächenaktiv sind, die Erscheinung der Adsorptionsverdrängung zeigen, wodurch die Struktur der zu untersuchenden dispersen Phase evtl. weitgehend geändert wird. Wenn dagegen an sich sterile Systeme nur keimfrei gehalten werden sollen, so leistet in manchen Fällen Thymol gute

---

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 1, 163 (1906).
[2]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 29, 231 (1921).
[3]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 4. Aufl., 117 (Dresden 1922).

Dienste, das man in Substanz verwendet; das Körnchen Thymol, das man oft, ohne Änderung des Dispersitätsgrades befürchten zu müssen, zusetzt, genügt aber meist nicht, ein schon mit Mikroorganismen behaftetes disperses System keimfrei zu machen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß über die Möglichkeit, ein Desinfektionsmittel oder die Hitzsterilisierung anzuwenden, nur der Vorversuch entscheiden kann, der in jedem Falle zu fordern ist.

Veränderungen des Dispersitätsgrades durch chemische Einflüsse sind zu befürchten durch das Aufbewahrungsgefäß und durch die Luft, die sich mit in den Flaschen usw. befindet. Selbstverständlich ist die Abgabe von Alkali usw. aus dem Glas an die dispersen Systeme zu vermeiden; man wird also möglichst Aufbewahrungsgefäße aus Jenaer Geräteglas bevorzugen. Allerdings berichtet Wo. Ostwald[1]), daß sich die von Faraday hergestellten Goldsole trotz des schlechten Glases der Flaschen durch 60 Jahre im Museum der Chemical Society in London unverändert erhalten haben, aber dieser eine Befund darf uns nicht in Sicherheit wiegen, daß die Haltbarkeit immer so gut ist. — Weiter kann die Luft den Dispersitätsgrad der Systeme beim Aufbewahren ändern, denn man weiß, daß die Kohlensäure, die von den Dispersionsmitteln aufgenommen wird, deren Wasserstoffionenkonzentrationen ändern kann, und von dem p_H hängt der Dispersitätsgrad, zumal emulsoider Systeme, wesentlich ab. Die dagegen übliche Maßnahme, die Flaschen vollständig zu füllen, ist wohl zu empfehlen, jedoch nicht in jedem Falle durchführbar, zumal wenn das Präparat starken Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.

Veränderungen des Dispersitätsgrades durch mechanische Einflüsse sind in einigen Fällen beobachtet worden. Es ist allgemein bekannt, daß Gallerten in ihrer Struktur geändert werden, wenn sie geschüttelt werden; z. B. bei geronnener Milch findet eine Trennung in Molken und Kasein statt, die unter Verlust der Struktur vor sich geht. Schütteln bewirkt ferner das zeitweise Auftreten größerer Grenzflächen zwischen der Flüssigkeit und dem Gasraum in den Aufbewahrungsgefäßen. Dadurch kommt es zu vermehrter Adsorption, und diese ist, wenn beim ruhigen Stehen die Grenzfläche wieder die alte Größe einnimmt, nicht in jedem Fall reversibel. Eine einmal stattgehabte Adsorption kann vielmehr infolge der Verdichtung der dispersen Phase in der Grenzfläche zu merklicher Koagulation führen.

Veränderungen des Dispersitätsgrades durch andere physikalische Einflüsse sind meist noch schwerer zu vermeiden. In Frage kommt z. B. die Einwirkung des Lichtes. Es ist bekannt, daß viele Systeme eine Vergröberung der Teilchen erfahren, wenn sie im Licht stehen; diese kann bis zur Koagulation führen. Auf andere Systeme wirkt das Licht dispergierend. Von diesen Veränderungen schützt die Aufbewahrung im

---

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 95 (Dresden 1924).

Dunklen, doch genügt die Unterbringung in braunen Flaschen nicht in jedem Falle; Glasgeräte aus dunkelblauem oder schwarzem Glas sind vorzuziehen. — Auch die elektrische Ladung der Luft kann zu Änderungen des Dispersitätsgrades Veranlassung geben. Es ist eine alte Erfahrung, daß die Steigerung der elektrischen Ladung, z. B. bei Gewittern, zur Verflüssigung von Gelatine und Leim führen kann; die Einwirkung auf andere disperse Systeme ist noch nicht untersucht worden, liegt aber durchaus im Bereich des Wahrscheinlichen.

Die Temperaturschwankungen können in ähnlicher Weise wirken, wie es auf S. 16 für die Sterilisationstemperatur auseinandergesetzt wurde. Wenn auch die Einwirkung der Tagesschwankungen auf den Lösungsvorgang nicht so erheblich ist, so kumuliert sie bei der öfteren Wiederholung. — Da ein Zimmer mit konstanter Temperatur nur in den seltensten Fällen zur Verfügung steht, ist diese Fehlerquelle schwer zu vermeiden.

D a s A l t e r n d e r d i s p e r s e n S y s t e m e endlich ist so wenig zu vermeiden wie der gleiche Vorgang beim lebenden Individuum. Das sog. Altern kann sich in verschiedener Weise auswirken. Der analytische Chemiker pflegt disperse Niederschläge einige Zeit sich selbst zu überlassen und erhält dadurch besser filtrierbare, d. h. gröber disperse Systeme. Das „Umkristallisieren", der Schwund kleiner Teilchen und Vergrößerung der gröberen, dessen schon bei dem Einfluß der Temperatur gedacht wurde, erfolgt natürlich, wenn auch langsamer, auch bei konstanter Temperatur, da — außer etwa den Edelmetallsolen — zuletzt jede Substanz in Wasser ein wenig löslich ist; gerade von so schwer löslichen Substanzen, wie Bariumsulfat, kennt man aus den Erfahrungen des Analytikers besonders die Erscheinung der Dispersitätsgradverringerung. — Andere Systeme, z. B. die Gele, zeigen außerdem noch andere „Alterungs"-Erscheinungen. Stärkekleister z. B. wird dünnflüssiger durch das Stehen; dieser zeitliche Einfluß, die Retrogradation, führt zu Systemen mit vermehrter Hydratation. Die gegenteilige Veränderung, die spontane Wasserabgabe oder S y n a e r e s i s, ist eine Erscheinung, die man an weitaus den meisten Gallerten beobachten kann: der Blutkuchen preßt spontan das Serum ab, Kieselsäuregallerten geben Wasser ab usw. Falls die hydratisierten Teilchen in Suspension sind, äußert sich die Synaeresis z. B. durch Abnahme der Viskosität, und die Nichtberücksichtigung dieser Tatsachen führt zu schweren Irrungen, wenn man auf Grund dieser physikalischen Konstante den Dispersitätsgrad errechnen will.

Über das Altern von Farbstofflösungen siehe S. 175.

In Anbetracht der hier besprochenen möglichen Veränderungen disperser Systeme ist daher bei der Beurteilung des Dispersitätsgrades von Systemen die größte Vorsicht geboten, die längere Zeit gestanden haben.

2. Die Probeentnahme.

Hierfür gelten zunächst dieselben Gesetze wie für die Probeentnahme zu chemischen Untersuchungen. Der entnommene Teil muß also genau die gleiche chemische Zusammensetzung haben wie die gesamte Menge. Hierzu kommt für die Probeentnahme zum Zweck der Dispersoidanalyse noch die Bedingung, daß die Teilchengröße der entnommenen Probe dieselbe sein muß, wie die der Hauptmenge; diese ist selbstverständlich leicht einzuhalten bei isodispersen Systemen, praktisch fast unmöglich bei polydispersen Systemen. Z. B. ist die Bestimmung des durchschnittlichen Dispersitätsgrades (die natürlich auch die Einhaltung des gleichen Mengeverhältnisses der einzelnen dispersen Fraktionen zueinander voraussetzt) eines Waggons Porzellanerde, der längere Zeit versandt worden ist, unmöglich. Durch die mechanische Einwirkung des Schüttelns kommt es zu einer Entmischung: die oberen Schichten haben stets einen anderen Dispersitätsgrad als die unteren. Man kann sich natürlich dadurch helfen, daß man in der Art eines Stechhebers eine Metallröhre senkrecht bis zum Boden einstößt, sie dann zu verschließen versucht und nun den Inhalt analysiert. Aber diese Menge ist meist noch zu groß für eine Dispersoidanalyse. Es kann nicht oft genug betont werden, daß man aus diesen Gründen eine sehr große Anzahl von Analysen machen muß, um Durchschnittswerte zu erhalten, die wirklich den Verhältnissen entsprechen, wie sie in der Gesamtmasse vorliegen.

Ein interessantes Beispiel für die Bedeutung der Probeentnahme gab K. Windisch[1]) an; nach dessen Darlegungen stellte Portele[2]) bei der Untersuchung von Schwefelpulvern, die vor der Benutzung zur Pilzbekämpfung auf ihren Feinheitsgrad nach Chancel (s. S. 423) untersucht wurden, folgendes fest: Aus 3 Säcken Schwefelpulver von je 50 kg entnahm er von oben, aus der Mitte und unten Proben und untersuchte diese auf den Aschengehalt und die Kornfeinheit. Seine Ergebnisse sind folgende:

	Probe von oben		Probe von der Mitte		Probe von unten	
	Feinheitsgrad	Asche in %	Feinheitsgrad	Asche in %	Feinheitsgrad	Asche in %
1. Sack	85°	0,06	85°	0,06	85°	0,06
2. Sack	64—67°	0,17	64—67°	16,03	64—67°	11,04
3. Sack	85°	0,16–0,30	82°	0,16–0,30	67°	0,16–0,30

Die Angaben der Feinheiten der Proben aus dem 3. Sacke zeigen, daß eine Entmischung derart stattgefunden hat, daß das gröbste Pulver nach unten und das feinste nach oben gekommen ist, wie aus den Angaben der Proben aus den anderen beiden Säcken hervorgeht, geht die Änderung der Teilchengröße nicht parallel mit chemischen Verschiedenheiten der Proben.

[1]) K. Windisch, Landw. Jahrb. **30**, 470 (1901).
[2]) K. Portele, Weinlaube **24**, 373 (1892), zit. nach Windisch.

In den meisten Fällen wird das Ergebnis im Sinne zu hoher Dispersität gefälscht, da die gröbsten Anteile der Beobachtung entgehen. Man muß aber auch darauf achten, daß die feinsten Anteile nicht verlorengehen, da sie leicht als Staub fortgeweht werden. Der Verfasser beobachtete z. B. bei der Dispersoidanalyse von Zinkoxyden bei einem Präparat, daß die durchschnittliche Teilchengröße, die vorher 13,8 μ betrug, durch zweimaliges Umschütteln des Pulvers von einem Becherglas in ein anderes auf 14,7 μ stieg. In einem anderen Fall stieg der Dispersitätsgrad von 8,3 auf 10,2 μ.

3. Die Herstellung flüssiger disperser Systeme.

Wie aus den folgenden Kapiteln hervorgehen wird, gibt es nur wenig Methoden zur Bestimmung des Dispersitätsgrades in Aerodispersoiden, d. h. in Systemen mit Gasen (Luft) als Dispersionsmittel, oder, mit dem Ausdruck des täglichen Lebens, zur Messung der Korngröße von Pulvern. Man muß für die meisten Untersuchungsmethoden den zu untersuchenden Stoff in ein flüssiges Dispersionsmittel überführen. Dies ist bei Molekulardispersoiden nicht besonders schwierig; es besteht hierbei die einzige Aufgabe, ein Lösungsmittel zu suchen, in dem der Stoff sich restlos löst; doch hat man darauf zu achten, daß auch bei molekulardispersen Lösungen eine Verschiedenheit der „Teilchengröße", d. h. der Molekülaggregate desselben Stoffes, in verschiedenen Lösungsmitteln möglich ist, wie dies z. B. für Jod und Schwefel[1]) beobachtet worden ist. Allerdings ist vom dispersoid-analytischen Standpunkt schon das molekulardisperse Lösen im Wasser nicht ganz unbedenklich, da es zu einer Dispergierung durch die Dissoziation kommen kann.

Erheblich größere Schwierigkeiten treten auf, wenn es sich darum handelt, disperse Stoffe aufzuschlämmen, die nicht molekulardispers sind. Wenn man die Literatur betrachtet, scheint dies ebenfalls eine höchst einfache Angelegenheit zu sein: man muß ein „indifferentes Dispersionsmittel" wählen; aber der kritische Leser der kolloidchemischen Literatur wird bemerken, daß die meisten Autoren sich über die Indifferenz nicht allzuviel Kopfzerbrechens machen und hauptsächlich den Nachdruck darauf legen, daß das Dispersionsmittel die disperse Phase nicht *chemisch* angreift. Dies ist natürlich bei der Wahl des Dispersionsmittels die erste Voraussetzung. Nächstdem ist es aber außerordentlich wichtig (und eigentlich so selbstverständlich, daß es nicht betont zu werden braucht), daß das Dispersionsmittel die Teilchen in derselben Korngröße aufnehme, wie sie zur Untersuchung vorliegen; mit anderen Worten: *Das Dispersionsmittel darf den Dispersitätsgrad der Pulver nicht ändern.* Dies kann aber auf verschiedene Weise geschehen.

Zunächst darf die disperse Phase im Dispersionsmittel praktisch nicht molekulardispers löslich sein. Wenn auch nur eine geringe Löslichkeit vor-

---

[1]) Siehe z. B. Wo. Ostwald und R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. 38, 336; R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. 38, 343.

liegt, fallen dieser gerade die feinsten Teilchen zum Opfer, und dies führt dazu, daß der höchst disperse Anteil vollkommen übersehen wird, der oft bei wissenschaftlicher und namentlich bei technischer Verwertung der dispersen Systeme ausschlaggebend ist; und außerdem wird der „durchschnittliche Dispersitätsgrad" (s. S. 423) zu niedrig ausfallen.

Merkwürdige Unterschiede bei der Verwendung verschiedener Äthersorten bei der Dispersoidanalyse von Schwefel fand Loos[1]), der den Feinheitsgrad im Chancelschen Sulfurimeter (s. § 33) maß. In der Versuchsreihe A verwandte er wasser- und alkoholfreien Äther vom spezifischen Gewicht 0,719, in der Reihe B den offizinellen Äther des Deutschen Arzneibuches vom spezifischen Gewicht 0,724; er erhielt folgende Zahlen:

Schwefelsorte:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Reihe A	32	35	36	37	37	38	38,5	40	41	45,5	47	47,5	50
Reihe B	31	33	34	47,5	56	49	50,5	51,5	52	74	63	68	67,5

Man sieht aus diesen Zahlen, daß schon geringfügige Unterschiede im Dispersionsmittel einen erheblichen Einfluß auf dispersoidanalytische Ergebnisse haben können.

Ein anderer Nachteil vieler Dispersionsmittel ist ihre quellungsfördernde Eigenschaft; es ist durchaus nötig, daß sich das Dispersionsmittel auch in der dispersen Phase nicht lösen darf. Durch die Quellung werden die Teilchen selbstverständlich größer. Um zu erinnern, daß nicht nur Wasser (z. B. auf Proteine) oder organische Lösungsmittel (z. B. auf Kautschuk) quellungsfördernd wirken, sei z. B. auf die Quellung von Silbernitrat in flüssigem Ammoniak hingewiesen. Zur Beurteilung, ob eine Quellung zu befürchten ist, ist meist notwendig, die Aufschlämmung auf dem Objektträger unter gleichzeitiger mikroskopischer Kontrolle vorzunehmen; es ist aber darauf hinzuweisen, daß eine tatsächlich nicht vorhandene Änderung der Teilchengröße durch optische Gesetzmäßigkeiten vorgetäuscht werden kann, da die Teilchenränder andere Brechung zeigen, wenn sie von Luft als wenn sie von Flüssigkeit umgeben sind.

Wie große Fehler man infolge Nichtbeachtung der selbstverständlichen Forderung nach Indifferenz des Mediums machen kann, zeigen z. B. die Untersuchungen von Muchin und Faermann[2]), die zur Ablehnung der Gültigkeit des Einsteinschen Diffusionsgesetzes (s. S. 185) kamen, indem sie annahmen, daß diesem „spezifische Wechselwirkungen mit dem gelösten Stoff" superponiert seien; wenn letztere aber eintritt, so ist natürlich keine dispersoidanalytische Messung möglich, bei deren Vorbedingungen allein das Einsteinsche Diffusionsgesetz Gültigkeit hat.

---

[1]) A. Loos, Weinbau und Weinhandel **17**, 131 (1899).
[2]) G. E. Muchin und G. P. Faermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **121**, 180 (1926).

An dieser Stelle sind auch die Untersuchungen von Iljin[1]) anzuführen, der glaubte, Hysteresiserscheinungen bei der Sedimentation feststellen zu können, d. h. zeitliche Änderungen beim Zentrifugieren von gallertartigen Stoffen (Albumin und Stärke), wenn er diesen verschiedene Stoffe (bei Stärke Kupferoxydammoniak, bei Albumin Alkohol) zusetzte. In Wirklichkeit ist die Erscheinung nichts anderes als Quellungsvorgänge, die bekanntlich langsam verlaufen können. Wenn er nun zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusatz maß, so erhielt er, je nach dem Quellungszustand, eine Verlangsamung oder Beschleunigung der Sedimentation. — Der Irrtum Iljins, hierin eine Sedimentationshysteresis zu erblicken, ist wiederum darauf zurückzuführen, daß sich der Autor nicht genug Rechenschaft über die Indifferenz des Mediums bzw. der Zusätze gegeben hat.

Weiterhin hat man darauf zu achten, daß sich die disperse Phase auch wirklich im Dispersionsmittel gleichmäßig verteilt. Es ist oft außerordentlich schwer, einen Stoff so zu dispergieren, daß er in seine Primärteilchen zerfallen vorliegt. Tatsächlich ist nun aber z. B. für die Sedimentationsanalyse erforderlich, daß der Stoff vollständig „aufsolvieret“ ist. Dies ist in vielen Fällen durch intensives Schütteln, gegebenenfalls mit der Schüttelmaschine möglich. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß eine Kontrolle über den Erfolg des Schüttelns unbedingt zu fordern ist. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist es oft möglich, daß erst in der zweiten halben Stunde intensiven Schüttelns mit einer hart arbeitenden Schüttelmaschine die maximale Zerteilung eintritt. Man stellt also eine Dispersoidanalyse nach einer bestimmten Schüttelzeit an und setzt hierauf an einer anderen Probe des Materials das Schütteln fort; erst wenn diese zweite Probe die gleiche Teilchengröße hat wie die erste, ist die dispersoidanalytische Messung zu verwerten. Über die Möglichkeit, trockne Pulver auf Objektträgern zu fixieren[2]), s. S. 45.

Über das Aufteilen von Flocken, Klumpen usw. liegt eine sehr erhebliche Literatur vor; namentlich die Bodenkundler, die vielfach mittels Sedimentationsmethoden dispersoidanalytische Untersuchungen vornehmen, haben eine Reihe von Methoden ausgearbeitet, die dem gesteckten Ziel, unter absoluter Schonung der Teilchengröße der Primärteilchen die Sekundärteilchen vollständig zu zerlegen, nahekommen sollen. Vom Standpunkt des Kolloidwissenschaftlers erschienen sie zum Teil geradezu barbarisch; es ist z. B. durchaus nicht zu empfehlen, ein System vor der Dispersoidanalyse durch Kochen in seine Primärteilchen zu zerlegen, denn gleichzeitig flocken eventuell vorhandene Suspensionskolloide aus[3]) usw.

Eine kritische Zusammenstellung der Vorbereitungsmethoden für Bodenproben hat Richter[4]) veröffentlicht, die auch für die Vorbereitung

---

[1]) B. Iljin, Zeitschr. f. physik. Chem. **122**, 144 (1926).

[2]) Nach G. St. J. Perrot und S. P. Kinney, Journ. Amer. Ceram. Soc. **6**, 417 (1923).

[3]) S. z. B. E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, Heft 4 (1924).

[4]) G. Richter, Intern. Mitt. f. Bodenkunde **6**, 195 (1916).

anderer einheitlicher disperser Systeme so viel Anregung bringt, daß sie ausführlich diskutiert werden soll.

Methode A: Das Material wird 12 Stunden im Wasser eingeweicht, dann 6 Stunden gekocht.

Methode B: Nach zwölfstündigem Einweichen wird das Material 6 Stunden nach der Methode von Hissink[1]) in einer Schüttelmaschine geschüttelt.

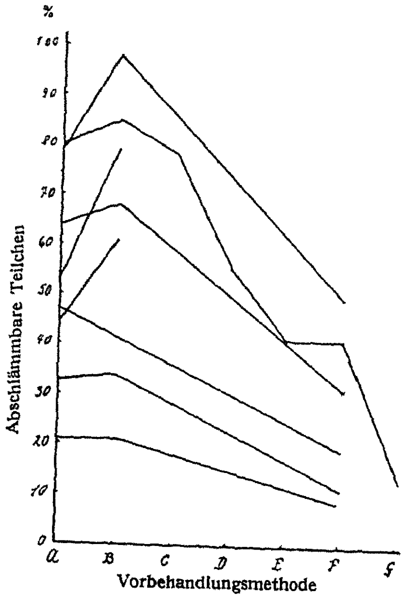


Fig. 1. Die Abhängigkeit des Kolloidgehaltes von Bodenproben von der Vorbehandlung (nach G. Richter).

Die einzelnen Kurvenzüge entsprechen verschiedenen Bodenproben; je nach der Vorbehandlung *A* bis *G* (siehe Text) erhält man verschiedene Mengen von abschlämmbaren Anteilen.

Methode C: Der Boden wird 3 Stunden bei 100° getrocknet, dann 12 Stunden eingeweicht und hierauf 2 Stunden gekocht (also zwei unzulässige Manipulationen. Über den Einfluß des Trocknens s. S. 28).

Methode D: Wie nach Methode C, außerdem wird nach der Trocknung entsprechend der Vorschrift von Atterberg[2]) mit Bromlauge behandelt.

Methode E: Nach dreistündigem Trocknen und Behandlung mit Bromlauge wird der Boden 12 Stunden eingeweicht und hierauf nach der von Hissink modifizierten Methode von Atterberg und Beam zerrieben. Hierzu wird das Material in einer Reibschale mit dem Finger (sic!), der hinterher sorgfältig abgespült wird, angerieben; das überstehende Wasser, das die feinsten Teilchen enthält, wird in ein Vorratsgefäß gegossen und die Prozedur so oft wiederholt, als sich das Wasser trübt, dann wird der grobe Anteil auch in die Vorratsflasche gespült, und nach dem Durchmischen wird die Dispersoidanalyse an dieser Aufschlämmung angestellt.

Methode F: Der Boden wird nach zwölfstündigem Einweichen nach der Zerreibemethode nach Hissink-Beam-Atterberg behandelt.

Methode G: Nach dem Trocknen bei 100° wird die Bodenprobe geglüht und dann 12 Stunden eingeweicht und 2 Stunden gekocht.

Die Fig. 1 zeigt nun kurvenmäßig, wieviel Prozent verschiedener Bodenarten abschlämmbar sind. (Im Kopeckyschen Apparat [s. S. 290], mit dem Richter gearbeitet hat, sind abschlämmbar alle Teilchen unter 0,01 mm.) Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß die Dispersoid-

[1]) D. J. Hissink, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 4, 10 (1914).
[2]) A. Atterberg, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 2, 315 (1912).

analyse unbrauchbare Werte liefert, wenn die Bodenproben durch Kochen, sowie durch Behandlung mit Bromlauge malträtiert werden.

Pratolongo[1]) hält das Zerreiben mit einem steifen Pinsel und nachfolgendes Schütteln mit verdünntem Ammoniak für besonders empfehlenswert.

Daß auch bei dem einfachen Schütteln eine Teilchenverkleinerung möglich ist, zeigte Windisch[2]). Wenn man in einer graduierten Glasröhre Schwefelpulver mit Äther schüttelt, so ist das Volumen, das der Schwefel nach dem Absetzen einnimmt, ein Maß für die Teilchengröße (s. § 30); schüttelt man nun öfter, so erhält man immer andere Werte, da die Ecken der Teilchen abgestoßen werden und sich das Pulver deshalb dichter lagert. Eine Messungsreihe ergab die nachfolgenden Volumina, wozu bemerkt sei, daß die Röhre mit dem Äther-Schwefelgemisch zwischen je 2 Ablesungen 100 mal mit der Hand geschüttelt wurde. Windisch erhielt folgende Zahlen: 68, 69, 65.5 66, 67.5, 65, 67, 66, 68, 66, 65, 63, 63, 62, 61, 61, 63.5, 59, 59, 60, 60, 59, 59, 60.5, 58.5. Diese Zahlenreihe lehrt, daß man sogar das gewöhnliche Schütteln mit der Hand nicht zu intensiv ausführen darf.

Zu dem von den Bodenkundlern vielfach angewandten Vorbehandeln der dispersen Systeme mit Ammoniak ist zu sagen, daß dieser Zusatz stark peptisierende Eigenschaften hat. Aus diesem Grunde ist es z. B. durchaus fehlerhaft, einen Niederschlag von Zinnsäure vor der Dispersoidanalyse mit Ammoniaklösungen vorzubehandeln, da diese stark peptisierend wirken (Wo. Ostwald)[3]). Daß eine Teilchenverkleinerung auch bei anderen Systemen erfolgen kann, beweisen z. B. die Zahlen für die Benetzungswärmen von Pulvern (die als Maß der Teilchengröße anzusehen ist, s. § 31), die Gore[4]) bei der Benetzung mit Wasser und mit 10%igem Ammoniak erhielt; letztere liegen, wie die Tabelle zeigt, wesentlich höher, da eine Dispergierung der Teilchen stattgefunden hat (siehe auch S. 331).

Tabelle 5.

Der Einfluß des Dispersionsmittels auf die Benetzungswärme (nach G. Gore).

Stoff	Benetzungswärme bei	
	Wasser	10% Ammoniak
$BaSO_4$	0,00°	0,15°
$SrCO_2$	0,05°	0,08°
PbO	0,08°	0,55°
Cr_2O_3	0,10°	0,52°
$MgCO_3$	0,11°	0,17°
MnO_2	0,47°	0,90°

[1]) U. Pratolongo, Bull. of the Geol. Inst. Upsala **16**, 125; zit. n. F. Honkamp, Agrikulturchemie, 130 (Dresden 1924).

[2]) R. Windisch, Landw. Jahrb. **30**, 473 (1901).

[3]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 6. Auflage, 20 (Dresden 1920).

[4]) G. Gore, Philos. Magaz. (5) **37**, 312 (1894).

Bei Kaolinen ist ein Ammoniakzusatz nach Bauer[1]) empfehlenswert; bei Tonen führt er nach Piepenbrock[2]) nicht immer zum Ziel.

Wie stark der Einfluß von nur geringen Änderungen der Reaktion des Mediums sein kann, zeigten Versuche von Hilgard[3]), der die Sedimentation von Tonsubstanz untersuchte. Im folgenden sind die „hydraulischen Werte" (s. § 21) als Maß der Teilchengröße angegeben und die prozentuale Zusammensetzung derselben Tonsubstanz in neutralen und schwach alkalischen Medien.

Hydraulischer Wert:	0,25	0,25	0,50	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0	32,0	64,0
neutral	32,0	3,3	6,6	5,6	7,5	7,5	5,7	4,8	1,5	1,2%
alkalisch	26,1	3,3	9,4	6,2	6,2	5,4	4,8	4,7	5,9	1,1%

Ganz besonders ist die Zerteilung der dispersen Phase dann erschwert, wenn sie sich schlecht benetzt. Man kann sich in solchen Fällen bei wäßrigen Systemen oft durch Herabsetzen der Oberflächenspannung helfen. F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn[4]) haben bei der Dispersoidanalyse von Ruß verdünnte Seifenlösungen oder verdünnte Alkohollösungen benutzt; sehr gute Dienste leistet Octylalkohol und Nonylsäure, die, beide nur spurenweise in Wasser löslich, die Oberflächenspannung stark herabsetzen und fast stets ohne Einfluß auf die disperse Phase sind. Immer im Auge zu behalten sind aber bei Zusatz derartiger Substanzen die eigenartigen Lösungsvorgänge, die Neuberg[5]) als Hydrotropismus bezeichnet hat.

Der Seifenzusatz zur Hebung der Benetzung ist nicht ganz unbedenklich. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die Hydroxylionen dispergierend wirken. Ein entsprechendes Beispiel, das schon oben erwähnt ist, findet sich bei Wo. Ostwald[6]) (Peptisation von Zinnsäure durch Ammoniak). Auch aus den Arbeiten von Bredig[7]) weiß man, daß bei der elektrischen Zerstäubung von Metallen die OH'-Ionen dispergierend wirken. Für das In-Lösung-Bringen der fabrikmäßig hergestellten reversibel getrockneten Kolloide ist oft vorgeschrieben, daß man sie in leicht alkalisches Wasser eintragen soll. Wenn es sich um die Beurteilung des Dispersitätsgrades des Pulvers handelt, ist diese Maßnahme nicht anzuwenden, da man, wie der Verfasser an einem Präparat von Kollargol gesehen hat, eine zu hohe Dispersität findet gegenüber der Aufschlämmung in neutralem Wasser. In besonders wichtigen Fällen muß man dessen Ionen-

[1]) E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, Heft 4 (1924).
[2]) A. Piepenbrock, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, 35 (1924).
[3]) E. Hilgard, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **2**, 455 (1879).
[4]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 96 (1922).
[5]) C. Neuberg, Biochem. Ztschr. **76**, 107 (1916); siehe auch R. Tamba, ibid. **145**, 415 (1924).
[6]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 6. Aufl., 14 (Dresden 1926).
[7]) G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 951; G. Bredig und F. Haber, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2741 (1899).

zustand mit den Methoden der Leitfähigkeitsmessung prüfen oder — mit Vorsicht — aus Indikatorenmessungen ableiten. Natürlich wirken — zumal auf die elektrolytempfindlichen Suspensionskolloide — auch andere Ionen schädlich ein; diese können leicht zu einer Koagulation führen. Es ist ein weitverbreiteter Irrtum, daß eine solche nur dann vorliege, wenn man Flocken sieht; dies ist das Extrem, denn eine Koagulation braucht durchaus nicht so weit zu gehen, und die Koagulate — wie z. B. die rotvioletten Goldsole, die auf Zusatz von Spuren von Bariumchlorid usw. entstehen — können noch durchaus kolloide Dimensionen haben. In den Fällen, wo keine Einwirkung von Salzen zu befürchten ist, ist das Dispergieren in gutem Leitungswasser oft empfehlenswerter als in destilliertem, das, wie dies meist geschieht, in Kupferschlangen kondensiert ist und „oligodynamische" Metallwirkungen bei biologischen Arbeiten zeigen kann[1]). Selbstverständlich muß man aber die Dispersoidanalyse stets im gleichen Medium vornehmen, in dem man später zu arbeiten gedenkt.

Über die Schwierigkeit, optisch leeres Wasser herzustellen, siehe S. 69.

4. Das Verdünnen flüssiger disperser Systeme.

In vielen Arbeiten der kolloidchemischen Literatur findet man wohl Bemerkungen über die Indifferenz des Dispersionsmittels, in dem ein Pulver aufgeschlämmt wird, aber keinerlei Kritik über die Zulässigkeit weiterer Verdünnung eines Soles, wie sie zu vielen dispersoidanalytischen Untersuchungen unbedingt erforderlich ist. Diese Kritiklosigkeit ist meist noch größer, wenn ein disperses System z.B. von Natur als wäßriges System vorliegt, dann wird unbedenklich weiter mit Wasser verdünnt; es erscheint an der Zeit zu sein, darauf hinzuweisen, welche Fehlerquellen ein weiterer Zusatz des gleichen Dispersionsmittels zu einem in diesem bereits aufgeschlämmten Dispersoid verursachen kann!

Abgesehen von den im vorigen Abschnitt besprochenen Veränderungen, von denen besonders hervorzuheben ist, daß vermehrte Zugabe des Dispersionsmittels die molekulare Löslichkeit erhöht, was mit einem weiteren Verlust der feinst dispersen Phase identisch ist, kann der weitere Zusatz der als Medium dienenden Flüssigkeit den Dispersitätsgrad in zwei Richtungen ändern, nämlich ebensowohl vergrößern als auch verringern. Den erstgenannten Fall kennen wir bei den Proteinen; Globulinlösungen trüben sich bei Zusatz von Wasser und flocken endlich aus. Es ist ein Zeichen sehr mangelhaften Verständnisses für dispersoide Gesetzmäßigkeiten, wenn man annimmt, daß man z. B. zu einer Globulinlösung Wasser zusetzen dürfe, solange keine Trübung auftritt; denn selbstverständlich tritt eine Vergröberung nicht sprungweise ein, und wenn ein großer Zusatz zur Trübung oder Flockung führt, bewirkt auch ein ganz geringer schon eine Teilchenver-

[1]) Siehe jedoch H. G. Schurecht (Journ. Amer. Ceram. Soc. 3, 355 (1920), der bei Kaolinen beträchtliche Unterschiede im Dispersitätsgrad von Systemen in Leitungswasser und solchen in destilliertem Wasser erhielt.

größerung. Diese Teilchenvergrößerung bei dem Verdünnen tritt übrigens auch in manchen molekulardispersen Systemen auf, in denen die Bildung sog. basischer Salze dispersoidanalytisch als Herabsetzung des Verteilungsgrades zu bewerten ist.

Der entgegengesetzte Vorgang, die Teilchenverkleinerung beim Verdünnen, ist ebenfalls möglich. Wo. Ostwald[1]) beobachtete z. B., wie schon gesagt, daß die durch geringen Zusatz blaugewordenen Kongorubinsole wieder hochdispers und rot wurden, wenn man sie stark verdünnte. — Andere Beispiele sind aus der Praxis der chemischen Analyse bekannt. Bekanntlich vermeidet man bei einigen Niederschlägen zu häufiges Auswaschen, da der Niederschlag kolloid in Lösungen gehen kann (z. B. Eisensulfid [2]), Molybdän- und Kieselsäure [3]) usw.). Wiederum ist hervorzuheben, daß diese Dispergierung, wie schon oben gesagt, nicht sprungweise, sondern allmählich erfolgt.

5. Das Trocknen disperser Systeme.

Hat schon, wie auszuführen war, das Aufschlämmen von Pulvern unter genauer Innehaltung des Dispersitätsgrades seine große Schwierigkeiten, so ist der umgekehrte Vorgang, das Trocknen disperser Systeme, in den meisten Fällen unmöglich. Es ist ein fast aussichtsloses Bemühen, suspendierte Stoffe ohne Änderung des Dispersitätsgrades in Pulverform zu überführen. Die Besprechung der Methoden, die die Industrie anzuwenden pflegt, um reversible, disperse Systeme herzustellen, überstiege den Rahmen dieser Ausführungen.

Tabelle 6.
Die möglichen dispersoidologischen Veränderungen.

Behandlungsart	Teilchen verkleinernd	Teilchen vergrößernd
Aufbewahren	Belichtung Temperatur (vermehrte molekulardisperse Löslichkeit) „Altern“ (Synaeresis, Retrogradation)	Sterilisation (Hitzekoagulation) Desinfektionsmittel (Adsorption) Bestandteile des Glases CO_2 der Luft (Änderung des p_H) Schütteln Belichtung Elektrische Einflüsse
Aufschlämmen	Molekulardisperses Auflösen mechanische Zerkleinerung Peptisierende Wirkung der OH-Ionen	Quellung Schlechte Benetzung
Verdünnen	Molekulardisperses Auflösen Dispergieren von Farbstoffsolen	Bildung „basischer Salze“ Koagulation von Eiweißkörpern usw.

[1]) Wo. Ostwald, Koll. Beih. **10**, 249 (1919).
[2]) J. J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 3. Aufl., **3**, 126 (Dresden 1834).
[3]) J. J. Berzelius, Ann. d. Physik u. Chemie (2) **6**, 331, 369 (1826); H. Kühn, Journ. f. prakt. Chemie **59**, 1 (1853).

Nach den Erfahrungen des Verfassers ist es sogar bei so einfachen Systemen wie Zinkoxydsuspensionen unmöglich, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums die disperse Phase als trocknes Pulver zu gewinnen, so, daß eine erneute Aufschlämmung den gleichen Dispersitätsgrad hat. wie die erste Suspension.

Die vorstehende Tabelle 6 faßt die möglichen Veränderungen bei der Vorbereitung disperser Systeme zur Dispersoidanalyse nochmals zusammen.

§ 5. Die quantitative Verringerung des Dispersitätsgrades zu Messungszwecken.

1. Das Anwendungsgebiet.

Wie aus den späteren Kapiteln hervorgehen wird, ist das Gültigkeitsgebiet für jede dispersoidanalytische Methode ein beschränktes. Die Grenzen jeder Meßart sind durch theoretische Beziehungen oder durch Schwierigkeiten in der technischen Handhabung gezogen; nur in letzterem Falle kann man mit der zunehmenden Verfeinerung der kolloidwissenschaftlichen Methodik eine Verschiebung der Grenze im Sinne einer Erweiterung erwarten.

Wie auf Seite 37 näher darzulegen sein wird, liegt z. B. die Grenze der mikroskopischen Abbildbarkeit bei einem Teilchendurchmesser von 0,1 μ, die der ultramikroskopischen Sichtbarkeit bei 1 $\mu\mu$ usw. Systeme, die feinerdispers sind, können demnach nicht ohne weiteres in der angezeigten Weise untersucht werden; dies würde jedoch möglich werden, wenn man die vorliegenden Teilchen so vergrößern könnte, daß die Zunahme des Durchmessers, durch die sie dann in das Geltungsbereich der betreffenden Methode hineinwachsen, in meßbarer Weise vonstatten ginge. Tatsächlich ist nun eine Methode, die den genannten Ansprüchen genügt, gefunden worden, und zwar in der Keimmethode Zsigmondys.

2. Die Theorie der Keimmethode.

Ziemlich gleichzeitig machten Zsigmondy[1]) und Vanino und Hartl[2]) die Beobachtung, daß der Zusatz einer ganz geringen Menge von fertigem Goldsol zu einer Goldchloridlösung die Bildung des roten Soles durch Reduktion außerordentlich stark beschleunigt (katalysiert). Beide Autoren fanden als Erklärung für diesen merkwürdigen Vorgang, daß die kolloiden Goldteilchen als Keime wirken, die die vorhandene Übersättigung der kristalloiden Metallösung aufheben, ähnlich wie Kristallkeime, die zu einer übersättigten Salzlösung hinzugefügt werden, als

[1]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 67 (1906).
[2]) R. Vanino und F. Hartl, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 1699 (1906)

Kristallisationszentren wirken. „Die fertiggebildete kolloidale Lösung verhält sich also wie ein Katalysator, der einen von selbst verlaufenden Vorgang (die Ausscheidung metallischen Goldes) beschleunigt" (Zsigmondy). Es hat sich gezeigt, daß nach der „Keimmethode" hergestellte Sole weitgehend isodispers sind; diese Anwendungsart der Methode interessiert in diesem Zusammenhang jedoch nur insofern, als man sich zum Eichen mancher dispersoidanalytischer Methoden gern isodisperser Sole bedient. Wesentlich wichtiger ist jedoch, daß sämtliche Teilchen des als Keimsol verwendeten Systemes und nur diese durch das nachträglich herausreduzierte Gold eine Vergrößerung erfahren. Man kann aus der Konzentration der Goldsalzlösung berechnen, wieviel Gold auf die Teilchen niedergeschlagen wird, und wenn man nun die Zahl dieser vergrößerten Teilchen bestimmen kann, so weiß man auch deren ursprüngliche Größe, die die Anwendung der betreffenden Meßmethode vor der „Vergoldung" nicht gestattete.

Die Berechnung der Teilchengröße des ursprünglichen Systemes, das, als Keimsol angewandt, künstlich vergröbert und dadurch meßbar geworden ist, aus den am vergröberten Sol gewonnenen Daten kann in zwei Arten erfolgen, je nachdem ob die dispersoidanalytische Methode die Teilchengröße direkt liefert (z. B. Sedimentationsversuch) oder die pro Volumeneinheit vorhandenen Teilchen anzeigt (z. B. ultramikroskopische Auszählung nach Zsigmondy).

Die Methode A gestattet die Bestimmung des Teilchendurchmessers (nach Lindeman[1]). Der Radius der primären Teilchen, also der des zu untersuchenden Systemes, sei r, der Radius der Teilchen nach der Vergrößerung R. Kennt man die Masse g des ausreduzierten Stoffes und die Masse x der dispersen Phase im ursprünglichen System, so kann man den Radius r berechnen nach der Formel

$$r^3 : R^3 = s_g\, x : s_x\, g,$$

worin s_g das spezifische Gewicht des zum Vergrößern ausreduzierten Stoffes, s_x das der ursprünglichen dispersen Phase ist; daraus folgt

$$r = \sqrt[3]{\frac{R^3 \cdot s_g\, x}{s_x\, g}}.$$

Die Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes ist natürlich nur dann erforderlich, wenn man zum Vergröbern ein anderes Metall benutzt als das, welches die disperse Phase bildet; daß das möglich ist, wird unten dargelegt werden.

Die Methode B gibt die Teilchenanzahl pro Volumeneinheit an (nach Reitstötter[2]). Bezeichnet man mit V_x das Volumen des ursprüng-

[1]) J. Lindeman, Koll.-Zeitschr. 29, 1 (1900).
[2]) J. Reitstötter, Diss. (Göttingen 1917).

lichen Systemes, das als Keimlösung benutzt wird, mit V_g das Volumen des Systemes nach der Vergröberung durch die „Vergoldung", ferner mit n_g dessen Teilchenzahl pro 1 μ^3, so ergibt sich die Teilchenzahl n_x der ursprünglichen Lösung in 1 μ^3 einfach durch die Beziehung:

$$n_x = n_g \frac{V_g}{V_x}.$$

Dividiert man die in 1 μ^3 zerteilte Masse des die disperse Phase der Ausgangslösung bildenden Stoffes M_x durch die Anzahl der in diesem Raume enthaltenen Teilchen n_x, so erhält man die Masse eines ursprünglichen Teilchens

$$m_x = \frac{M_x}{n_x} = \frac{V_x \cdot M_x}{n_g \cdot v_g},$$

beziehungsweise die mittlere Masse eines Teilchens des Systemes nach der Vergröberung:

$$m_g = \frac{M_g}{n_g},$$

wobei M_g die in 1 μ^3 nach der Vergröberung enthaltene Masse bedeutet. Unter der Annahme vollständiger Raumerfüllung und der Würfelgestalt des Teilchens läßt sich die Lineardimension eines Teilchens des ursprünglichen Systemes l_x leicht nach folgender Formel berechnen:

$$l_x = \sqrt[3]{\frac{M_x}{s \cdot n_x}} = \sqrt[3]{\frac{m_x}{s}};$$

worin s das spezifische Gewicht des Stoffes ist, wobei hier angenommen ist (im Gegensatz zu der Rechnung unter A), daß zum Vergröbern derselbe Stoff verwendet worden ist wie der, welcher die disperse Phase der zu untersuchenden Lösung bildet. In analoger Weise findet man die Lineardimension der vergröberten Teilchen l_g:

$$l_g = \sqrt{\frac{Mg}{s \cdot n_g}} = \sqrt[3]{\frac{m_g}{s}};$$

die zuletzt angeführte Formel wird man jedoch dann, wenn die „Keimmethode" nur zur Dispersoidanalyse eines Soles angewendet wird, nicht gebrauchen.

Die Rechnungen unter A und B unterscheiden sich dadurch, daß bei A kugelförmige, bei B würfelförmige Teilchen angenommen sind, ferner daß die Formel A auch für den Fall gilt, daß man zum Vergröbern einen anderen chemischen Stoff wählt als den, der die disperse Phase des Ausgangssoles bildet. Die Umrechnung der Formel A auf würfelförmige, der Formel B auf kugelförmige Teilchen ist natürlich in einfacher Weise möglich; auch

die Aufteilung des spezifischen Gewichtes s der Formel B in s_x und s_g, den spezifischen Gewichten des Stoffes der dispersen Phase und des zur Vergröberung dienenden Stoffes, ist leicht möglich.

3. Die Methodik der Teilchenvergrößerung.

Die Untersuchung Zsigmondys[1]) bezog sich auf die Sichtbarmachung amikronischer Goldsole durch Niederschlagen von Gold auf die ursprünglichen Teilchen. Eines der vielen in quantitativer Hinsicht verschiedenen „Rezepte" ist folgendes: Zu 4 ccm des Ausgangssoles werden 125 ccm einer Goldchloridlösung (0,6 g der Kristalle von $HAuCl_4 \cdot 3\,H_2O$ werden in einem Liter destillierten Wassers gelöst, und die Lösung wird mittels Kaliumkarbonat neutralisiert, wobei sie in bezug auf das Karbonat zirka 0,018 normal wird) hinzugefügt, hierzu kommen als Reduktionsmittel 4 ccm Formaldehydlösung (1 : 300). Fast momentan färbt sich das System, das vorher schwach rosa war, hochrot; die ganz klare Lösung enthält nun Teilchen, die an der unteren Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit liegen, während das Ausgangssol keine Teilchen erkennen ließ. — Das „Vergolden" kann man beliebig wiederholen; man nimmt von dem hochroten Sol, das die erste Vergoldung lieferte, wieder 4 ccm auf 125 ccm 0,6%iger Goldchloridlösung + 4 ccm Formaldehydlösung und erhält wieder ein hochrotes Sol, das schon etwas getrübt ist und sehr deutlich ultramikroskopisch sichtbare Teilchen enthält. Diese Methode kann man so lange fortsetzen, bis man zu grobdispersen Goldsystemen kommt, die man dann mikroskopisch auszählen kann.

Statt Formol als Reduktionsmittel nimmt Doerinkel[2]) Wasserstoffsuperoxyd; auch seine Untersuchung bezieht sich auf Goldsole. Je nach dem Dispersitätsgrad der zu untersuchenden Ausgangslösung nimmt man 1—25 ccm Sol und vereinigt es mit einem Gemisch von 2 ccm der 0,6%igen Lösung von $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ und 100 ccm destillierten Wassers. Man fügt 5 ccm Mercksches Wasserstoffsuperoxyd hinzu; nach kurzer Zeit erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit: das künstlich vergröberte Sol. Ein Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds ist vollkommen unschädlich.

Reitstötter[3]) führte die Reduktion mit Hydrazinhydratlösung (2 ccm einer Lösung von 20 ccm 50%iger Hydrazinhydratlösung [Kahlbaum] in 1 l Wasser werden auf 100 ccm verdünnt) und mit Hydrazinsulfatlösung (2,3 g des aus Alkohol umkristallisierten Hydrazinsulfates in 1 l Wasser) aus, wobei wiederum Goldchloridlösung auf die Goldteilchen des Ausgangssoles niedergeschlagen wird. Zwischen den beiden Substanzen fand er keinen Unterschied.

---

[1]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 74 (1906).
[2]) Fr. Doerinkel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 344 (1904).
[3]) J. Reitstötter, Diss. (Göttingen 1917).

Skita und Meyer[1]) stellten kolloide Platin- und Palladiumlösungen her, indem sie zu „minimalen Mengen einer kolloiden Platin- oder Palladiumlösung" mit Gummi versetzte Lösungen von Platin- oder Palladiumsalz hinzufügten und bei Zimmertemperatur Wasserstoff einleiteten. Quantitative Angaben sind aus der Arbeit nicht zu entnehmen.

Eine Vergrößerung von kolloiden Silberteilchen mittels auf sie herausreduzierten Silbers (aus Nitratlösung) hat Lüppo-Cramer[2]) beschrieben. Einzelheiten über die Versuche, die sich auf gallertartige Systeme beziehen, müssen im Original nachgesehen werden.

Daß man statt des „Vergoldens" die Teilchenvergrößerung auch durch „Versilbern" bewirken kann, zeigten Zsigmondy und Lottermoser[3]). Als geeignete silberhaltige Lösung verwendeten sie eine Mischung von 200 ccm Wasser, 10 ccm 0,1%iger Silbernitratlösung, 2 ccm Ammoniak (spezifisches Gewicht 0,925), 20 ccm Formaldehyd (3 Teile käufliches Produkt auf 1000 Teile Wasser). Dies ist der erste in der Literatur angegebene Versuch, bei dem das zur Vergröberung verwendete Metall ein anderer chemischer Stoff ist als der der dispersen Phase des Ausgangssystemes.

Eine sehr umfangreiche Untersuchung über die „Vergoldung von Amikronen einiger Kolloide" zum Zwecke der Dispersoidanalyse wurde von Börjeson[4]) veröffentlicht. Börjeson untersuchte elektrische zerstäubte Organosole und traf auf Systeme, deren Teilchengröße infolge zu hohen Dispersitätsgrades weder ultramikroskopisch noch durch Sedimentationsmessung festzustellen war. Er benutzte deshalb die im Organosol enthaltenen Teilchen als Keime und reduzierte auf sie Gold zwecks Vergrößerung aus. Die quantitativen Angaben sind je nach dem Ausgangssystem etwas verschieden. Meist versetzte er 0,1—1 ccm Ausgangssol mit 5 ccm eines Gemisches von 1 ccm Alkohol und 50 ccm 0,001 normaler $HAuCl_4$-Lösung und füllte auf 50 ccm mit Wasser auf. Als Reduktionsmittel verwendete Börjeson 3 ccm Perhydrol (30%iges Wasserstoffsuperoxyd). Durch diese Vergoldung gelangte er zu meßbaren Solen von Gold, Kadmium, Zink, Silber, Kupfer, Zinn, Wismut, Quecksilber, Aluminium, Eisen. Auch Nichtmetallhydrosole, wie Arsentrisulfid und Antimontrisulfid, lassen sich durch Vergolden zu meßbaren Solen vergröbern. Bei kolloidem Schwefel war die Vergoldung zweifelhaft; sie gelang nicht bei Gelatine, Gummiarabikum, Kongorot und kolloider Zinnsäure.

In ähnlicher Weise arbeitete Lindeman[5]) an Platinorganosolen, die er als Keimsole mit wäßrigen Goldlösungen mischte, zu denen er Perhydrol als Reduktionsmittel zufügte.

---

[1]) A. Skita und W. A. Meyer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 3579 (1912).
[2]) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **7**, 99 (1910).
[3]) A. Lottermoser, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 77 (1906).
[4]) G. Börjeson, Koll.-Zeitschr. **27**, 18 (1920).
[5]) J. Lindeman, Koll.-Zeitschr. **29**, 1 (1921).

In neuerer Zeit gelang es Bechhold und Villa[1]), auch an Emulsoiden die Vergoldung vorzunehmen. Die Autoren konnten z. B. Albumin-Molekülaggregate sichtbar machen; inwieweit hierbei aber Hydratationsänderungen mit auftreten, müßte eine Nachprüfung ergeben. Es ist jedenfalls zunächst die Vergoldungsmethode bei Emulsoiden nicht ohne weiteres, wie Hebler[2]) meint, dispersoidanalytisch zu verwerten, wenn man auch hoffen kann, daß der weitere Ausbau der Methode ein wirksames Hilfsmittel zur Untersuchung emulsoider Systeme liefern wird.

4. Die Fehlerquellen.

Wie Kuhn[3]) hervorhebt, ist die Voraussetzung für die Verwendung der Keimmethode zu dispersoidanalytischen Arbeiten die, daß in dem betreffenden Falle 1. alle vorhandenen Teilchen als Keime wirken und 2. keine neuen Keime gebildet werden.

Eine ausführliche Prüfung der Zsigmondyschen Methode wurde von Westgren[4]) vorgenommen, der so vorging, daß er in dem System Goldchlorid + Wasserstoffsuperoxyd + Keime + Wasser die Menge einer der Komponenten unter Konstanthalten der drei anderen variierte und die Teilchengrößen jedesmal durch Sedimentation bestimmte. Seine Ergebnisse waren folgende:

1. Die Menge des zum Reduktionsgemisch zugesetzten Wasserstoffsuperoxydes beeinflußt wohl die Geschwindigkeit der Reduktion, nicht aber den Dispersitätsgrad des vergröberten Systemes.
2. Die Teilchenzahl des gebildeten Soles ist proportional der zugesetzten Keimmenge, sofern die Keimmenge hinreichend groß ist; im entgegengesetzten Falle bilden sich auch Spontankristallisationszentren.
3. Der Grad der Verdünnung mit Wasser ist ohne Einfluß auf die Teilchengröße, sofern das System nicht sehr verdünnt ist, in welchem Falle sich ebenfalls Spontankristallisationszentren bilden.
4. Die Größe der Keime ist ohne Bedeutung für ihre die Reduktion auslösende Wirkung.

Die Angabe, daß die Keimmenge hinreichend groß und das System nicht so stark verdünnt sein muß, ist relativ; das heißt, von Fall zu Fall können sich die optimalen Bedingungen, wie auch die Grenzen fehlerhafter Zusammensetzung ändern. Westgren schreibt hierzu: „Da keine bestimmte Grenze für die Konzentration der Keime und des Reduktionsgemisches, innerhalb welcher keine Kristallisationszentren spontan ent-

---

[1]) H. Bechhold und L. Villa, Biochem. Zeitschr. **165**, 250 (1925).
[2]) F. Hebler, in d. Kolloidchem. Technologie, herausgeg. v. R. E. Liesegang, 167 (Dresden 1926).
[3]) A. Kuhn, Koll.-Zeitschr. **37**, 374 (1925).
[4]) A. Westgren, Diss. (Upsala 1915).

stehen, angegeben werden können, so ist es klar, daß man bei Anwendung der Keimmethode zur Ermittlung der Teilchengröße hochdisperser Goldsole sich niemals mit nur einem Versuch begnügen darf, sondern daß wenigstens zwei parallele Versuche auszuführen sind, wobei sowohl die Menge der zugesetzten Keime als auch die Konzentration des ganzen Reduktionssystemes variiert werden müssen. Nur in dem Falle, daß diese Versuche identische Resultate ergeben, sind sie zuverlässig."

5. Die Einflüsse von Fremdstoffen.

Über den Einfluß von Lösungsgenossen auf den Ausfall der „Vergoldung" hat zuerst Hiege eine Untersuchung angestellt[1]). Er fand, daß zugesetzte Substanzen evtl. die Systeme in zwei Richtungen beeinflussen können, nämlich 1. durch Störung der Keimbildung und 2. durch Herabsetzung der Kristallisationsgeschwindigkeit. Vom Standpunkt des Dispersoidanalytikers ist die Störung 1 zu erstreben, da die Methode sofort unbrauchbar wird, wenn sich Spontankeime bilden; die Störung 2 hingegen ist der dispersoidanalytischen Verwendung der Methode hinderlich. Das Ergebnis der Untersuchung hierzu ist folgendes:

1. Die Keimbildung wird gehindert durch Zusatz von kolloider Zinnsäure (schon in Konzentration von $0{,}25 \cdot 10^{-2}$ Millimol pro Liter!), kolloides Eisenhydroxyd (in etwa gleicher Konzentration), Gelatine, protalbinsaures Natrium, Seifen, gealterte Kieselsäure.

2. Die Keimbildung wird unmöglich bei Zusatz von Ferrizyankalium ($0{,}76 \cdot 10^{-2}$ Millimol pro Liter $^1/_2 K_2 Fe Cy_2$).

3. Die Keimbildung wird begünstigt durch Stärke, Gummiarabikum, frische Kieselsäure.

4. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird gehemmt durch Öle und Fette, Gelatine, protalbinsaures Natrium, kolloiden Schwefel (H_2S), Seifen, Kaliumbromid und -jodid.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß der Zusatz von Stärke, Gummiarabikum und Kieselsäure durchaus zu vermeiden ist, bzw., daß man die Keimmethode in Systemen, die diese Schutzkolloide enthalten, nicht anwenden darf; daß dagegen der Zusatz von Ferrizyankalium in der angegebenen Konzentration zu empfehlen ist.

Eine Ergänzung dieser Angaben und teilweise Berichtigung erbrachte Reitstötter[2]). Er fand, daß bei energischeren Reduktionsmitteln, als es das von Hiege verwendete Formol ist, Ferrizyankalium nicht so wirksam ist wie Ammoniak, der in einer Konzentration von $8{,}3 \cdot 10^{-2}$ Millimol pro Liter die Keimbildung außerordentlich stark herabsetzt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird außer der von Hiege gefundenen Stoffe gehemmt durch Zusatz von Rhodankalium, Zitronensäure, Natriumzitrat.

---

[1]) K. Hiege, Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 145 (1915).
[2]) J. Reitstötter, Diss. (Göttingen 1917).

Die Tabelle 6 gibt nochmals eine Zusammenstellung der nach beiden Seiten hin wirksamen Zusätze.

Tabelle 7.

Die störenden und fördernden Zusätze bei der Teilchenvergrößerung mittels der Zsigmondyschen Keimmethode zum Zwecke der Dispersoidanalyse.

Störende Zusätze	Fördernde Zusätze
Stärke	Koll. Zinnsäure (0,25 · 10^{-2} Millimol pro Liter)
Gummiarabikum	Ferrizyankalium (0,76 · 10^{-2} „ „ „)
Frische Kieselsäure	Ammoniak (8,3 · 10^{-2} „ „ „)
Kaliumjodid, -bromid, -rhodanid	
Zitronensäure, Natriumzitrat	

Erstes Kapitel.

Optische Dispersoidanalyse.

§ 6. Die mikroskopische Messung der Teilchengröße.

1. Die Sichtbarkeitsgrenze.

Eine Dispersoidanalyse mit bloßem Auge kommt nur in sehr grobdispersen Systemen in Frage, etwa bei der Beurteilung von Steinschotter zur Straßenpflasterung. Auch diese Art der Dispersoidanalyse ist hier zu erörtern, denn bei ihr gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den Messungen feinster Dispersionen. Z. B. wird man auch hier um so mehr Messungen ausführen müssen, je polydisperser das System ist; auch hier wird man nicht auf Zehntel Millimeter genau messen, wenn die Variationsbreite der Stückgröße schon mehrere Zentimeter beträgt; auch hier wird die Berechnung stark erschwert, wenn die Gestalt der einzelnen Stücke erheblich voneinander abweicht.

Ist die Teilchengröße geringer, so muß man sich optischer Hilfsmittel bedienen. In erster Linie kommt hierfür das Mikroskop in Frage. Es ist ein besonderer Nachteil der optischen Methoden, daß die Geltungsbereiche der einzelnen Meßarten sich nicht überschneiden. Zwischen den makroskopisch ausmeßbaren Systemen — mit Hilfe von Tastzirkel und Schublehre kann man Systeme mit einer Korngröße von 5 mm evtl. noch messen — und denen, bei welchen man die Mikroskopie anwendet (selbst bei schwächster Vergrößerung des Mikroskopes), liegt ein Dispersionsgebiet von etwa einer Dezimale, dessen optische Ausmessung auf Schwierigkeiten stößt. In solchen Grenzgebieten muß man dann auf andere Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße zurückgreifen; in diesem Falle empfiehlt sich z. B. das Aussieben.

Als obere Grenze für die Anwendung des Mikroskopes kann man etwa 0,5 mm Korngröße angeben. Die untere Grenze für die Sichtbarkeit ist durch die Theorie des Mikroskopes festgelegt; die Berechnungen des Grenzwertes durch Helmholtz, Lord Rayleigh, Abbé u. a. haben zu übereinstimmenden Werten geführt, aus denen sich ergibt, daß dann keine geometrisch richtigen Bilder mehr erzeugt werden können, wenn die optische Diskontinuität weniger als eine halbe Wellenlänge des zur

Beleuchtung dienenden Lichtes beträgt. Genauer ausgedrückt, ist nach Abbé die Abbildung von Teilchen nicht mehr ähnlich, wenn deren Durchmesser D kleiner ist als $\frac{\lambda}{2a}$; λ bedeutet die Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes, a die numerische Apertur des verwendeten Objektivsystemes.

Die angegebene Grenze des Auflösungsvermögens erreicht man allerdings nur bei schiefer Beleuchtung; bei gerader Beleuchtung fällt die 2 im Nenner fort. Als Zahlenbeispiel sei angegeben, daß man z. B. bei Verwendung einer Öl-Immersion und schiefer Beleuchtung mit blauem Licht ($\lambda =$ ca. 455 $\mu\mu$) zu einer Grenze des Auflösungsvermögens von etwa 0,2 μ kommt.

Wie man sieht, gibt es zwei Wege, die Grenze des Auflösungsvermögens nach unten zu drücken. Man kann entweder den Zähler durch Anwendung kurzwelligen Lichtes möglichst klein wählen oder den Nenner $2a$ durch Anwendung von Immersionssystemen mit hoher numerischer Apertur vergrößern. Im Verfolg des erstgenannten Weges zur Herabsetzung der Sichtbarkeitsgrenze hat v. Weimarn[1]) 1907 auf die Möglichkeiten der Mikroskopie und Ultramikroskopie mit ultraviolettem Licht hingewiesen; schon vorher hatte Köhler (1905) ultraviolettes Licht von 275 $\mu\mu$ Wellenlänge verwandt und hierdurch die mikroskopische Abbildungsgrenze auf 0,15 μ herabgedrückt; nach Bernard[2]) gelingt es bei Mikrophotographie im ultravioletten Licht, die Grenze auf 75 $\mu\mu$ herabzudrücken.

Es entsteht nun die Frage, ob man, ohne einen Fehler zu begehen, tatsächlich die mikroskopische Messung bis zu diesen Dimensionen ausdehnen darf. Hierzu ist zu sagen, daß es selbstverständlich, wie nirgends in der Natur, so auch hier, in der Sichtbarkeitsgrenze keine sprunghafte Änderung gibt. Schon in der Nähe des Grenzgebietes verschwindet z. B. die der physikalischen Abgrenzung entsprechende Form: „Kleine kreisrunde, dreieckige, quadratische, rechteckige Teilchen ergeben mit zunehmender Kleinheit einander immer ähnlicher werdende Bilder, bis schließlich überhaupt kein geometrischer Unterschied zwischen ihnen besteht" (Abbé). Da zunächst sichtbare Teilchen bei progressiv zunehmendem Dispersitätsgrad nicht plötzlich im Mikroskop unsichtbar werden, kann man eine genaue Angabe, ob das System kolloid oder grobdispers ist, nicht nur auf Grund der Sichtbarkeit der Teilchen eines Systems machen.

2. Die direkte Meßmethode.

Man kann mikroskopische Messungen ausführen entweder zum Zweck, relative Angaben zu erhalten, oder mit dem Ziel, absolute Zahlenwerte zu bestimmen. Der erstere Fall soll zunächst besprochen werden; es

---

[1]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. **2**, 177 (1907).

[2]) J. E. Barnard, Lancet, Juli 1925; zit. nach H. Bechold und L. Villa, Biochem. Zeitschr. **165**, 250 (1925).

handelt sich also um die Frage: Sind zwei Systeme homodispers? Diese Fragestellung kommt in der Praxis sehr häufig vor, hauptsächlich wenn es sich um einen Zerkleinerungsvorgang handelt, der bis zu einer gewissen Grenze getrieben werden soll. Für diese Zwecke sind die Vorrichtungen sehr praktisch, die die gleichzeitige Beobachtung durch zwei Mikroskope gestatten, wobei je ein halbes Gesichtsfeld herausgeblendet wird und die zu vergleichenden Mikrobilder mit scharfer Trennungslinie aneinandergerückt sind. Eine solche Vorrichtung ist z. B. das Vergleichsokular von Carl Zeiss, Jena (Fig. 2). Handelt es sich z. B. um die Beurteilung eines Zerkleinerungsprozesses, der bis zu einer besonders günstigen Korngröße fortschreiten soll, so legt man unter das eine Mikroskop das Präparat eines für den betreffenden Verwendungszweck besonders geeigneten Materiales; die qualitative Angabe, ob das zu untersuchende Produkt (unter dem zweiten Mikroskop) gröber oder feiner dispers ist, fällt dann meist nicht schwer.

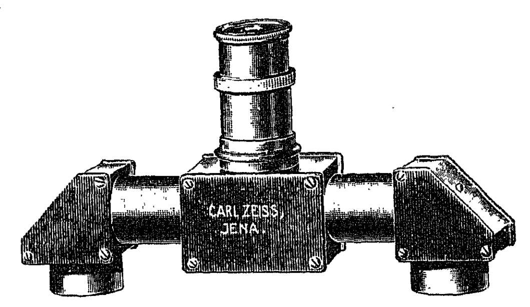


Fig. 2. Vergleichsokularaufsatz (Carl Zeiss, Jena).

Die beiden unteren Tubi werden auf zwei Mikroskope, die gleiche Optik und möglichst gleich hell beleuchtete Gesichtsfelder haben, aufgesetzt. Nähere Anwendung siehe im Text.

Für die Beurteilung des durchschnittlichen Dispersitätsgrades gilt hierbei das S. 10 Gesagte; nur die Definition, die die Masse der Teilchen berücksichtigt, ist verwendbar.

In der Fig. 3A und B sind die Mikrophotogramme wiedergegeben, die dem Verfasser zum Vergleiche von Graphiten dienten[1]); in Fig. 3A handelte sich es um zwei Handelssorten von verschiedenen Herstellern, die beide den gleichen Namen Flinz I tragen; in Fig. 3B sind die mit „Staub" bezeichneten Produkte der beiden Firmen verglichen. Als Optik dienten Zeiss-Mikroskope mit Objektiv A und Okular 3. Das Urteil auf Grund dieser Aufnahmen würde sein, daß in Fig. 3A der rechts abgebildete Flinz feinkörniger ist, dagegen in Fig. 3B der rechts abgebildete Staub grobkörniger. Es fällt aber weiterhin auf, daß die rechten Bildhälften einen dunkler gefärbten Untergrund zeigen als die linken; dies geht darauf zurück, daß in diesen Produkten ein gewisser, sehr hochdisperser Anteil vorhanden ist. Dieser entgeht der Aufmerksamkeit bei der qualitativen Vergleichung.

---

[1]) Entnommen der Untersuchung über technische Sedimentationsanalyse II von F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 354 (1922).

Der relativen Bestimmung ist durchaus die quantitative Ausmessung von Teilchen vorzuziehen. Zur Ausführung dieser bedient man sich meist der Okularmikrometer. Diese bestehen aus runden Glasplättchen, in die

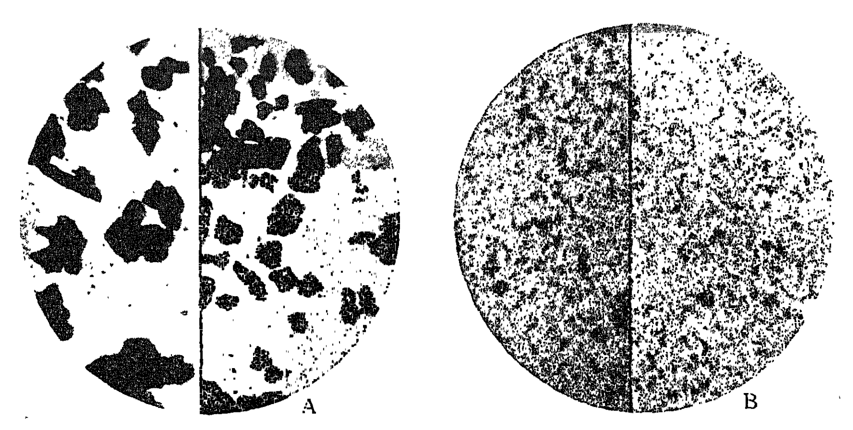


Fig. 3. Mikroaufnahmen mittels Vergleichsokularaufsatz (F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Je zwei verschieden disperse Graphite, die paarweise unter gleicher Handelsbezeichnung (A: Flinz I; B: Staub) von verschiedenen Firmen hergestellt werden. Erläuterungen siehe im Text.

eine Skala eingeritzt ist, deren Teilstriche genau gleichen Abstand haben; man kann diese Maßstäbe, die Fig. 4 zeigt, in beliebige Okulare einlegen. Der Maßstab der Skala ist zunächst ein relativer; sein absoluter Wert

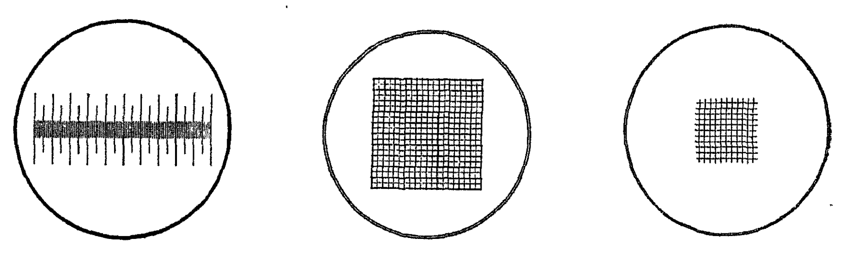


Fig. 4. Okularmikrometer (Carl Zeiss, Jena).

Links: Skalen-Okulareinsatz (5 mm in 100 Intervalle eingeteilt).
Mitte: Netzmikrometer (jede Kante 10 mm lang, in 10 Intervalle, die durch dünnere Striche nochmals halbiert sind, eingeteilt).
Rechts: Einfaches Netzmikrometer (10 × 10 Quadrate von je 0,5 mm Kantenlänge).

variiert je nach der verwendeten Optik. Die feinsten Okularskalenmikrometer (siehe Fig. 4) haben Intervalle von 50 μ. Erheblich genauer sind die Okularschraubmikrometer; die Fig. 5 zeigt einen derartigen Apparat, der an Stelle eines Okulars auf den Mikroskoptubus aufgesetzt wird. Mittels der Mikrometerschraube wird ein Faden-

kreuz im Gesichtsfeld verschoben, und zwar bewirkt die Drehung der Mikrometerschraube um ein Trommelintervall eine Verschiebung des Fadenkreuzes um 5 μ. Bei gleicher Optik gestattet also dieses Schraubmikrometer zehnmal feinere Messungen als die Okularskalenmikrometer.

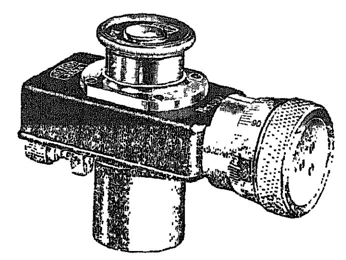


Fig. 5. Okularschraubmikrometer (Carl Zeiss, Jena). Erklärung im Text.

Um absolute Messungen ausführen zu können, muß man das Okularmikrometer eichen, und zwar für jede zu verwendende Optik und Tubuslänge; dies geschieht am besten mit Hilfe eines Objektmikrometers (Fig. 6). Dieses besteht aus einem Objektträger, auf dem eine feine Skala mit einem Strichabstand von 10 μ angebracht ist. Zur Eichung legt man das Objektmikrometer auf den Mikroskoptisch, so

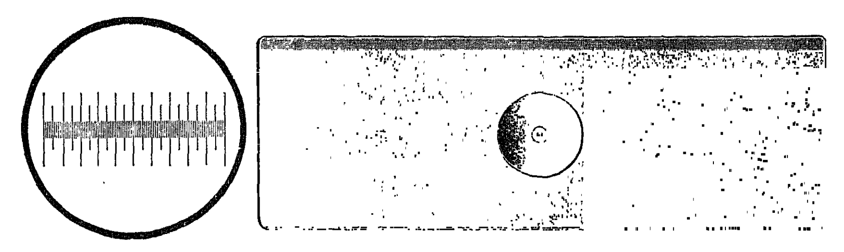


Fig. 6. Objektmikrometer (Carl Zeiss, Jena).

Rechts in Originalgröße; eine Strecke von 1 mm Länge ist durch Querstriche in 100 Teile geteilt. Links die Skala 24mal vergrößert.

daß die Skala dorthin zu liegen kommt, wo sich später das auszumessende Objekt befindet, und stellt auf die Skala scharf ein, so daß sich die Skalen beider Maßstäbe decken; man kann so unmittelbar die wirkliche Breite des Strichabstandes der Okularmikrometerskala bestimmen. Man soll diese Eichung stets vornehmen, auch wenn der wirkliche Wert des Okularmikrometers für bestimmte Verhältnisse der Optik angegeben ist.

Für viele Zwecke ist zur Ausmessung mikroskopisch sichtbarer Teilchen das sog. Objektschraubenmikrometervon Zeiss außerordentlich praktisch. Dieses (Fig. 7) besteht aus einem dreh-

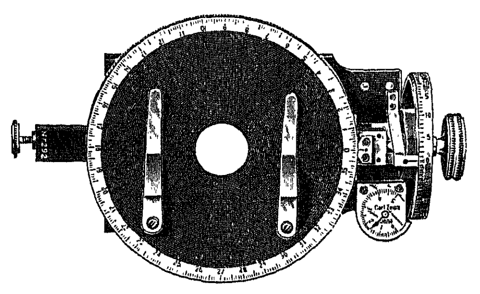


Fig. 7. Objektschraubmikrometer (C. Zeiss, Jena). Erklärung im Text.

baren Mikroskoptisch, der auf den eigentlichen Mikroskoptisch gelegt wird und gegen diesen mittels einer Mikrometerschraube verschoben werden kann. Die Drehung dieser Schraube um ein Trommelintervall bewirkt die Verschiebung des Objektes um 2μ. Man beobachtet durch ein Fadenkreuzokular und liest ab, um wieviel Trommelintervalle man den Tisch verschieben muß, um das zu messende Teilchen von einer Kante bis zur gegenüberliegenden unter das Fadenkreuz zu bringen. Die Vorteile dieses Hilfsapparates sind erstens, daß man auch Teilchen ausmessen kann, die größer sind als das Gesichtsfeld bei der jeweiligen Optik, da der Tisch bis 10 mm verschoben werden kann, und zweitens, daß man keine Verzerrung des Bildes zu befürchten braucht, da man immer in der Mitte des Gesichtsfeldes mißt.

Die eigentliche Messung gestaltet sich nun außerordentlich einfach: Man legt ein Präparat der zu untersuchenden Suspension in geeigneter Verdünnung an die Stelle des Objektmikrometers auf den Mikroskoptisch und kann nun die Größe der Teilchen direkt ausmessen. Etwas Überlegung erheischt die angeführte Forderung: „In geeigneter Verdünnung". Das Präparat muß vor allem vier Bedingungen erfüllen: Es soll 1. nicht so viele Teilchen enthalten, daß sich die Konturen dieser überschneiden; es sollen 2. aber auch wieder so viele Teilchen als möglich im Präparat sein, damit man an einem großen Material Messungen ausführen kann; es sollen 3. die Teilchen in einer Ebene liegen, und 4. soll bei der Herstellung des Präparats keine Entmischung eingetreten sein. Die erste und zweite Bedingung sind Antagonisten; man muß durch Ausprobieren eine Konzentration suchen, die beiden Anforderungen möglichst entspricht. Die dritte Bedingung ist insofern leicht zu erfüllen, als sich bei längerem Liegenlassen die Teilchen auf dem Objektträger ansammeln werden. Nach den Erfahrungen des Verfassers wird oft gegen die vierte Bedingung verstoßen; einmal ist in einem polydispersen System, in dem sich einzelne, schnell sedimentierende Teilchen neben länger in der Schwebe bleibenden, feindispersen befinden, die Probeentnahme schwer. Man kann sich manchmal so helfen, daß man das stark verdünnte System nach kräftigem Durchschütteln in einen weiten Stutzen gießt, auf dessen Boden Objektträger gelegt sind. Erst nach völliger Klärung, also quantitativer Sedimentation, die an einem erschütterungsfreien Ort und unter peinlichster Vermeidung einseitiger Erwärmung oder Beleuchtung erfolgen muß, nimmt man nach vorsichtigem Abhebern der überstehenden klaren Flüssigkeit die Objektträger heraus und benutzt diese Präparate zur Dispersoidanalyse. Eine weitere unbeabsichtigte Entmischung tritt oft dadurch ein, daß man zu dem Zwecke, ein dünnes Präparat zu erhalten, einen Druck auf das Deckgläschen ausübt. Die feineren Teilchen werden hierbei mit hinausgeschwemmt, während die größeren liegenbleiben, und der Erfolg dieser Manipulation ist, daß das gemessene prozentuale Verhältnis der Teilchen in den einzelnen Dispersitätsbezirken zugunsten der grobdispersen verschoben ist.

Zur Technik dieser Ausmessungen ist noch eine Bemerkung zu machen, die mutatis mutandis für alle Messungen ähnlicher Art gilt: Es ist das Subjektive auszuschalten. Sucht man in einem Präparat eine Stelle zum Auszählen und Ausmessen willkürlich heraus, so wird man, wie psychologische Untersuchungen gezeigt haben, eine möglichst auffallende, eine besonders helle oder dunkle Stelle wählen. Um Irrtümern in dieser Richtung vorzubeugen, empfiehlt sich durchaus, Zählkammern zu verwenden, z. B. Blutkörperchenzählkammern. Man hat bei dieser Messungsart den Vorteil, auch das Volumen der zur Auszählung und Ausmessung zur Verfügung stehenden Flüssigkeit zu kennen, so daß — evtl. unter Berücksichtigung der vorgenommenen Verdünnungen — eine Angabe nach dieser Richtung hin möglich ist (s. u.). Je nach der Teilchenfeinheit bestimmt man nun die Größe sämtlicher Teilchen mehrerer kleiner oder mehrerer großer Quadratfelder.

Die Reinigung der Objektträger und Deckgläser muß selbstverständlich dann besonders exakt erfolgen, wenn es sich um die Entscheidung handelt, ob gewisse, mikroskopisch oder ultramikroskopisch sichtbare Teilchen aus dem Präparat stammen oder am Glasgerät anhaftende Verunreinigungen (etwa Fasern von dem zum Putzen benutzten Tuch usw.) sind. Durch das Reiben beim Polieren einer Glasflasche mit einem Tuch wird das Glas elektrisch aufgeladen und zieht in besonderem Maße Staub aus der Luft an. In vielen Fällen kann man sich dadurch helfen, daß man die Gläser unter absolutem Alkohol aufbewahrt und diesen vor Gebrauch durch Abbrennen entfernt; Verschmutzungen durch die Flamme (Ruß usw.) sind jedoch nicht ausgeschlossen. Ein sehr empfehlenswertes Mittel, um „ultrareine" Objektträger und Deckgläser zu erhalten, ist die Kollodiummethode. Man bestreicht eine Seite des Objektträgers oder beide Seiten des Deckglases mit einer 1%igen Kollodiumlösung und läßt den Überzug trocknen; in diesem Zustand bewahrt man die Gläser auf. Vor Gebrauch erfaßt man die Kollodiumhaut an einer Ecke mit einer Pinzette und zieht sie in einem Zuge von dem Glase ab, was mühelos quantitativ möglich ist. Man erhält auf diese Weise außerordentlich saubere Gläser, da die Kollodiumhaut alle Schmutzteilchen mitnimmt.

3. Das Greensche Verfahren.

Ein sehr elegantes Verfahren wurde von Green ausgearbeitet[1]); dieser photographiert das Mikrobild, evtl. unter Anwendung von ultraviolettem Licht, und mißt die Bildchen der einzelnen Teile so aus, daß er die Negativplatte auf einen Schirm mit Millimetereinteilung projiziert, so daß er Gesamtvergrößerungen bis zu 25000 linear erhielt. Green maß nur die im Fokus liegenden Teilchen aus (die Negativplatte enthielt 200—250 Abbildungen disperser Teilchen). Da dem Verfasser Erfahrungen

[1]) H. Green, Journ. of the Franklin Inst. **192**, 637 (1921).

mit der Greenschen Methode fehlen, seien die kritischen Ausführungen Heblers[1]) wiedergegeben.

„Im einzelnen sind also folgende Maßnahmen erforderlich: 1. die Vorbereitung des mikroskopischen Präparates, wobei auf Schichtdicke und Teilchenzahl zu achten ist, 2. die photographische Aufnahme und Ermittlung der Vergrößerung des Mikroskops und des Stereoptikons, 3. die Messung der Teilchengröße, 4. Berechnung der Versuchsfehler und 5. die Bestimmung der Gleichmäßigkeitskoeffizienten. Letztere macht natürlich besondere Schwierigkeiten und setzt voraus, daß wirklich alle vorhandenen Teilchen abgebildet werden, eine Voraussetzung, die bei technischen Produkten wohl nicht immer erfüllt sein wird. Die Fehlergrenzen dieser Methoden sind demnach ziemlich weite. Unter günstigen Verhältnissen sind sie auf etwa 20% einzuschätzen. Der unüberwindliche Nachteil dieser und vieler anderer optischer Methoden ist vor allem durch die Verwendung äußerst kleiner Substanzmengen (einige Milligramm!) gegeben, die speziell bei der Beurteilung technischer Produkte, z. B. von Farbstoffen, kaum als Durchschnittsmuster angesprochen werden können. Zur Sicherung der Resultate ist demnach die Auszählung mehrere Präparate unerläßlich. Weiterhin ist bei der Schätzung des gewichtsmäßigen Anteils der einzelnen Fraktionen eines heterodispersen Systems zu beachten, daß 1 würfelförmig gedachtes Teilchen von der Kantenlänge 1 bei der Zerkleinerung 1000 Teilchen von der Kantenlänge 0,1 liefert! Nach Klein und Parisch[2]) empfiehlt sich Fraktionierung durch Schlämmen und gesonderte Auszählung der einzelnen Fraktionen.

„Die Methode von Green ist zur Beurteilung von Pigmentfarbstoffen, sowie in etwas geänderter Form zur Prüfung der Dispersität von Füllstoffen in Gummimischungen herangezogen worden und hat verhältnismäßig zuverlässige Resultate ergeben (Pohle). Sie hat den Vorzug der bildmäßigen Wiedergabe des Einzelteilchens, vermeidet also die in der Abweichung von der Würfel- oder Kugelgestalt bedingten Fehler vieler anderer Methoden. Da zudem mittels ultravioletter Strahlung Teilchen bis zu 75 $\mu\mu$ abgebildet werden können, dürfte sie zur unmittelbaren Sichtbarmachung der meisten technischen, durch Vermahlung gewonnenen Suspensionskolloide ausreichend sein." Da, nach Graetz[3]), ultraviolettes Licht von einer Wellenlänge unter 180 $\mu\mu$ (entsprechend Teilchen von etwa 90 $\mu\mu$ Durchmesser) schon von der Luft stark absorbiert werden, ist die von Hebler angegebene Grenzgröße nur im Vakuum zu erreichen[4]).

---

[1]) F. Hebler, im Handb. der Kolloidchem. Technologie, herausgeg. von R. E. Liesegang, 170 (Dresden 1926).

[2]) Klein und Parisch, Journ. Oil and Colour Chem. Assoc. **7**, 54, 82 (1924) zit. nach Hebler (l. c.).

[3]) L. Graetz, Lehrbuch der Physik, 4. Aufl. (Leipzig 1917), 448.

[4]) Kritische Übersichten über die Methode Greens veröffentlichten ferner Wightman und Shepard, Journ. of Physic. Chem. **25**, 181, 561 (1921); **27**, 1 (1923); Brit. Phot. Journ. **68**, 168 (1921). Siehe auch W. G. France und D. McBurnay, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 540 (1924).

4. Die Auszählmethode.

Wenn die Teilchen des zu untersuchenden Systemes sehr klein sind, so stößt die Bestimmung in der angegebenen Weise auf erhebliche Schwierigkeiten. In solchen Fällen kann man eine andere Arbeitsweise benutzen, die hauptsächlich bei der quantitativen Ultramikroskopie üblich ist; man zählt in einem bestimmten Volumen, dessen absolute Maße bekannt sein müssen (z. B. in einer Zeiss-Thomaschen Blutkörperchenzählkammer), die vorhandenen Teilchen und kann, unter Berücksichtigung einiger Voraussetzungen, den Dispersitätsgrad der Teilchen ausrechnen. Es gelten für diese Bestimmungsart die Bedingungen, die in § 7 Abschnitt 6 angegeben sind. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß diese Bedingungen bei den Teilchen, die noch im Mikroskop sichtbar sind, erheblich leichter zu erfüllen sind als bei den Ultramikronen.

Diese Auszählmethode mikroskopisch sichtbarer Teilchen hat vor allem J. Perrin[1]) zur Bestimmung des Dispersitätsgrades von Gummigutti- und Mastixteilchen angewendet. Kühn[2]) erhielt bei Farbteilchen gute Ergebnisse; Perrot und Kinney[3]) fanden bei Kohlenstaub, daß die Brownsche Bewegung der Teilchen sehr störend sei und stellten demzufolge die Präparate so her, daß sie das Pulver auf mit Kanadabalsam überzogene Objektträger aufstäubten und nach dem Erhärten des Balsams maßen. Bauer[4]) hatte bei der Messung von Kaolinen erhebliche Schwierigkeiten.

5. Die Vergleichsmethode.

Endlich ist eine halbquantitative Methode zu erwähnen, die Vergleichung der Teilchengröße der zu untersuchenden Systeme mit der Teilchengröße eines seinem Dispersitätsgrad nach bekannten Systems. Hauptsächlich benutzt man biologische Gebilde zum Vergleiche; rote Blutkörperchen (Erythrozyten) sind besonders häufig verwendet worden. Man stellt sich zunächst ein Blutpräparat dadurch her, daß man einen Tropfen Blut auf einem Objektträger möglichst dünn ausstreicht; den Ausstrich fixiert man nach sorgfältigem Trocknen, indem man ihn dreimal durch eine Flamme zieht. Nun stellt man auf dem so vorbereiteten Objektträger in der gewohnten Weise ein mikroskopisches Präparat der zu untersuchenden Aufschlämmung her und hat damit die zu messenden Teilchen in der gleichen optischen Ebene wie die Blutkörperchen, deren Durchmesser bekannt ist. (Nach Bethe[5]) haben 42% den Durchmesser 7,92 μ, 28% 7,26 μ, 16% 8,58 μ, 8% 6,6 μ, 6% 9,24 μ; im Durchschnitt also 7,8 μ.)[6]) Sehr prak-

[1]) J. Perrin, Koll. Beih. **1**, 252 (1909).
[2]) C. Kühn, Zeitschr. f angew. Chemie **28**, 126 (1915).
[3]) G. St. J. Perrot u. S. P. Kinney, Journ. amer. Ceramic. Soc. **6**, 417 (1923)
[4]) E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, Heft 4 (1924).
[5]) M. Bethe, Diss. (Straßburg 1891); zit. nach J. Brodersen, im Handb. der mikr. Anatomie, herausgegeb. von W. v. Möllendorf, 2. Bd. II. Teil. S. 591.
[6]) J. Brodersen (l. c.) stellte fest, daß die von Bethe angegebene Zahl 7,39 auf einem Rechenfehler, beruht und ermittelte aus den Betheschen

tisch ist auch die Verwendung von Bakterienaufschlämmungen; diese Mikroorganismen werden entweder durch histologische Fixierungsflüssigkeiten auf dem Objektträger befestigt oder nach ihrem Anhaften an das Glas mit einem dünnen Lacküberzug versehen; wegen der hierdurch bedingten Veränderung der Bildebene ist es erforderlich, diese lackierten Präparate zu eichen, was dadurch geschieht, daß man den gleichen Bazillus, den man unter der Lackschicht aufgebracht hat, nochmals auf das fertige lackierte Glas ausstreicht und die Größen der Körperchen in beiden Schichten miteinander vergleicht. Der vom Verfasser verwendete Bacillus anthrax (Milzbrandbazillus) hat 6 μ Länge. Der Vorteil der Verwendung von Bakterien ist, daß man bei stäbchenförmigen Gebilden an denselben Teilchen zwei Maßstäbe zur Verfügung hat.

Man kann nun die zu messenden Partikel mit den Teilchen bekannter Dispersität auf verschiedene Weise vergleichen. Handelt es sich nur um eine angenäherte Bestimmung, so genügt es meist, bei einer geeigneten Vergrößerung durch subjektive Beobachtung zu bestimmen, in welchem Größenverhältnis die zu messenden Teilchen zu den Vergleichsteilchen stehen. Handelt es sich jedoch um genauere Angaben, so verwendet man ein Zeichenokular oder einen Zeichenapparat. Man entwirft mit einem derartigen Apparat ein Bild des bekannten und des zu bestimmenden Teilchens auf eine weiße Fläche und kann nun entweder sofort die Vergleichung mit Zirkel und Maßstab vornehmen oder zuerst mit spitzem Bleistift die Konturen der Teilchen aufzeichnen und dann ausmessen. Letzte Meßart hat viele Vorteile; zunächst ist es nicht nötig, die zu messenden Teilchen auf den Objektträger zu bringen, auf dem man das biologische Vergleichspräparat aufgestrichen hat, denn man kann, ohne die Optik des Mikroskopes zu ändern, zuerst die Vergleichskörper zeichnen und dann auf dasselbe Blatt die zu messenden Teilchen. Oder man verzichtet unter der Voraussetzung gleicher Objektträgerdicke auf die Anwendung biologischer Objekte als Maßstäbe und benutzt ein Okularmikrometer, das man zuvor auf die bestimmte Optik mit Hilfe eines Objektmikrometers geeicht hat; man zeichnet zunächst den Abstand zweier Striche des Okularmikrometers auf das Zeichenpapier und dann die zu untersuchenden Teilchen und kann wiederum später die genaue Ausmessung vornehmen. Es ist hierbei nur zweierlei zu beachten: Es ist selbstverständlich erforderlich, daß wenigstens zwei Striche des Okularmikrometers im mittleren Drittel des Gesichtsfeldes sind. Zweitens darf man bei der Benutzung von Zeichenapparat oder Zeichenspiegel nur im mittleren Drittel des Gesichtsfeldes ausmessen, da die Verzeichnung an den Rändern zu stark ist. Es ist darauf hinzuweisen, daß diese relativ noch am geringsten ist, wenn die Zeichenebene in Höhe des Mikroskoptisches liegt. Hat man es mit dem oben angeführten Vergleich unbekannter Teilchen etwa mit Blutkörperchen zu tun,

---

Versuchsdaten die Zahl 7,81 als richtigen, mittleren Durchmesser für angetrocknete Erythrozyten; frische sind etwas größer.

so ist die Gefahr, daß das Ergebnis der Ausmessung durch die Verzeichnung gefälscht wird, gering, da man jedesmal zum Vergleich das zunächstliegende Blutkörperchen (das also eventuell im gleichen Maße verzeichnet ist) heranzieht. Die Gefahr, infolge der Verzeichnung fehlerhafte Ergebnisse zu erhalten, ist größer bei Verwendung des Mikrometers, da dieses ja nur an einer Stelle im Gesichtsfeld abgebildet wird.

6. Die Keimmethode A. Westgrens.

Wenn man, wie in § 5 angegeben ist, auf einem dispersen System als „Keimsol" Gold in metallischer Form niederschlägt, erhält man eine beträchtliche Teilchenvergrößerung. Durch diese „Vergoldung", auf die Zsigmondy zuerst hingewiesen hat, ist es möglich, Teilchen, deren Durchmesser nicht zu weit unter der Sichtbarkeitsgrenze des Mikroskopes liegt, so zu vergrößern, daß sie mikroskopisch sichtbar werden. Westgren[1]) hat die Methode benutzt, um Goldsole dispersoidanalytisch mit Hilfe des Mikroskopes zu bestimmen, und hat gute Übereinstimmung mit auf andere Weise gewonnenen Daten erhalten. Die beiden Hauptvoraussetzungen, daß alle Teilchen als Keime wirken und vergrößert werden und daß keine neuen Keime gebildet werden, müssen selbstverständlich erfüllt sein. Wegen der Methodik der „Vergoldung" siehe § 5.

§ 6a. Die dispersoidanalytische Interferenzmikroskopie

(siehe Nachtrag am Schluß des § 30).

§ 7. Die quantitative Ultramikroskopie.

1. Das Prinzip.

Die untere Grenze des grobdispersen Gebietes fällt etwa zusammen mit der Grenze der Auflösbarkeit eines Systemes durch das Mikroskop. Solange man also, wie es bis zur Jahrhundertwende der Fall war, auf das Mikroskop als alleiniges optisches Hilfsmittel angewiesen war, war eine optische Erforschung feiner disperser Systeme, wie der kolloiden, nicht möglich. Die Betrachtung des Tyndallkegels (s. u.) mit dem Mikroskop, die Zsigmondy 1900 ausführte, war der erste Schritt, die Kolloide sichtbar zu machen. Es ist zunächst erforderlich, mit einigen Worten auf die Theorie der Ultramikroskopie einzugehen. Bekanntlich war der äußere Anlaß zur Erfindung der Ultramikroskopie die Untersuchung von Rubingläsern, die Siedentopf und Zsigmondy vornehmen wollten. Der Verfasser ist der Ansicht, daß eine Einführung in die Theorie der Ultramikroskopie in keiner Weise geeigneter gestaltet werden kann als durch Zitierung des Originalberichtes, den Siedentopf[2]) erstattete. Er schreibt: „Die ge-

[1]) A. Westgren, Diss. (Upsala 1915).
[2]) H. Siedentopf, Ann. d. Phys. (4) **10**, 1 (1902).

färbten Rubingläser, die den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildeten, ließen nach den gewöhnlichen mikroskopischen Methoden, selbst mit Dunkelfeldbeleuchtung untersucht, keine Spur einer Trübung erkennen, sondern erschienen homogen. Man hätte bei ihnen eine Andeutung einer Heterogenität erwarten dürfen, da sich die Goldgläser in Dünnschliffen wie gefärbte Bakterienpräparate verhalten sollten. Freilich konnte danach die ganze Aufgabe als aussichtslos erscheinen, besonders wenn man noch in Rücksicht zieht, daß die Größe der sichtbar zu machenden Teilchen vermutlich nicht unerheblich unter derjenigen liegen würde, die noch dem Auflösungsvermögen der besten Mikroskope zugänglich ist. Eine einfache Überlegung, die auch durch bereits vorliegende Beobachtungen gestützt wird, läßt aber erkennen, daß die Aufgabe dennoch lösbar sein kann. Denken wir uns in beliebiger Verteilung selbstleuchtende Teilchen von sehr hohem spezifischen Strahlungsvermögen in mittleren Abständen, die mikroskopisch noch auflösbar sind, so werden wir die von ihnen im Mikroskop erzeugten Beugungsscheibchen offenbar einzeln noch wahrnehmen können, wenn auch die Teilchen weit kleiner sind als etwa eine halbe Wellenlänge sichtbaren Lichtes. Es muß nur das Produkt aus spezifischer Intensität in die Fläche der leuchtenden Teilchen und dem Quadrat des Sinus des wirksamen Leuchtwinkels größer sein als die untere Grenze für die Lichtempfindlichkeit des Auges. Die Abbildung selbst unterliegt den gleichen Bedingungen wie die von Sternen durch das Teleskop. Von vorliegenden Beobachtungen ist hier heranzuziehen die Sichtbarmachung von hell erleuchteten, äußerst schmalen Spalten, die auf versilberten Glasflächen erzeugt werden können, deren Spaltbreite auf etwa 0,1 μ und weniger geschätzt wurde[1]).

„Hierdurch dürfte zur Genüge erhellen, daß eine Grenze für die Sichtbarmachung unter Verzichtleistung auf ähnliche Abbildung bei weit kleineren Größenordnungen zu suchen sein wird als die von Abbé und Helmholtz festgesetzte Grenze für die ähnliche Abbildung. Aus diesen Bemerkungen ergeben sich die Anforderungen, denen bei der Sichtbarmachung kleinster Teilchen zu genügen ist. Da im allgemeinen die optisch nachzuweisenden Teilchen nicht oder doch nicht mit genügender spezifischer Intensität selbstbeleuchtend werden, so ist man von vornherein auf künstliche Beleuchtung angewiesen, und zwar vermittels spezifisch heller Lichtquellen, wie Bogenlicht oder Sonnenlicht. Die beleuchteten Teilchen üben infolge ihrer Kleinheit keinen nennenswerten Einfluß aus auf die Phase der beleuchtenden Strahlen, so daß sie durch von ihnen abgebeugte Strahlenkegel in bezug hierauf wie selbstleuchtende Teilchen wirken. In bezug auf Größe und Richtung der Amplitude in den Strahlen des Beugungskegels liegen nach Rayleighs Untersuchungen die Verhältnisse anders. Die

[1]) H. Fizeau, Ann. d. Phys. (2) **116**, 458 (1852); H. Ambronn, Ann. d. Phys. (3) **48**, 217 (1893).

Größe derselben nimmt bei den gebeugten Strahlen, die in der Richtung der beleuchtenden Strahlen liegen, den doppelten Wert an gegenüber denen, die in einer dazu senkrechten Ebene verlaufen, und die Richtung der Amplitude der gebeugten Strahlen bestimmt sich in einfacher Weise aus der Beugungsebene.

„Die Intensität der beleuchtenden Strahlen ist nun im allgemeinen merklich höher als die der abgebeugten. Um daher kleinere Teilchen durch ihre Beugungskegel sichtbar zu machen, ist es ein Haupterfordernis, die Beleuchtung so anzuordnen, daß in dem zur Sichtbarmachung verwendeten Beugungskegel keiner der beleuchtenden Strahlen enthalten ist. Eine solche Anordnung würde im Prinzip auf eine sog. Dunkelfeldbeleuchtung hinauskommen. Nun läßt aber das übliche Arrangement einer solchen[1]) bei Anwendung von Bogen- und Sonnenlicht eine solche Unzahl von Reflexen an den zahlreichen Linsenflächen des Kondensors und des Mikroskopobjektivs entstehen, daß dadurch das Prinzip einer Dunkelfeldbeleuchtung praktisch illusorisch wird.

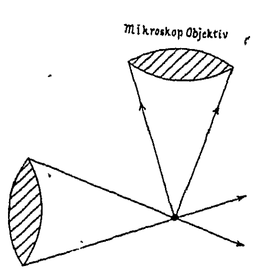


Fig. 8. Schema der Ultramikroskopie (nach H. Siedentopf).

„Trifft man jedoch die Einrichtung so, daß die Achse des Beleuchtungskegels senkrecht steht auf der Achse des für die Sichtbarmachung zur Geltung kommenden Beugungskegels, und sind die beiden Kegel weiterhin so dimensioniert, daß sie sich nicht durchdringen, so bleiben die im Kondensor entstehenden Reflexbilder unschädlich für das dazu senkrechte Beobachtungsobjekt am Mikroskop, und es ist vor allem unmöglich, daß einer der beleuchtenden Strahlen in letzteres direkt eindringen kann. Hiernach stellt sich die im folgenden noch eingehender zu besprechende Methode dar als eine Weiterbildung der sog. Dunkelfeldbeleuchtung; sie ermöglicht insbesondere die Anwendung der hellsten Lichtquellen zur Beleuchtung.

„Man kann sich zur Charakterisierung dieses Verfahrens auch noch auf einen anderen Standpunkt stellen. Bekanntlich werden Staubteilchen, die in einem abgeschlossenen Raum frei in der Luft schweben, sofort sichtbar, sowie ein Bündel Sonnenstrahlen durch einen Spalt hindurch in das dunkle Zimmer dringt und das beobachtende Auge in einer zu den Sonnenstrahlen annähernd senkrechten Ebene auf die dadurch erhellten Teilchen schaut. Verstärkt man Beleuchtung und Beobachtung durch Anwendung eines Kondensors[2]), [3]) und eines Mikroskopsystems[4]) in der in Fig. 8 dargestellten Anordnung, so hat man im Prinzip ebenfalls unsere Methode skizziert.

[1]) W. Gebhardt, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **15**, 289 (1898).
[2]) M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. London **147**, 145 (1857).
[3]) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. London **17**, 223 (1869).
[4]) G. Quincke, Ann. d. Phys. (2) **113**, 568 (1861).

„Die Apertur der anzuwendenden Kondensor- und Mikroskopsysteme hat nun außer den oben genannten noch weiteren Bedingungen zu genügen. Wenn man auch theoretisch den Maximaleffekt erreichen würde, indem man beiden die gleiche Öffnung von $n \sin 45^0$ erteilte, so ist es aus zwei Gründen doch vorteilhaft, hiervon abzuweichen. Einmal stehen sich die beiden Objektive bei der orthogonalen Anordnung sehr leicht im Wege, und dann wird man praktisch großen Wert darauf legen, daß das der Beobachtung dienende, zum Zwecke der Auflösung feinerer Zerteilungen, ein möglichst hohes Auflösungsvermögen besitzt. Infolgedessen erschien es am vorteilhaftesten, als Kondensor ein Mikroskopsystem AA von der numerischen Apertur 0,30 von C. Zeiss, Jena, zu verwenden, dessen Öffnung als Beleuchtungssystem immerhin nicht unbeträchtlich ist, das vor allem aber einen so großen Objektabstand (ca. 1 cm) besitzt, daß als Beobachtungssysteme schwächere wie stärkere Mikroskopsysteme bis zur homogenen Immersion benutzt werden können. Außerdem empfiehlt es sich durch seine erheblich bessere Strahlenvereinigung vor gewöhnlichen Kondensorsystemen.

„Von ausschlaggebender Bedeutung ist nun die Regulierung des Strahlenganges zur Beleuchtung. Es hätte gar keinen Zweck, das verkleinerte Bild der Lichtquelle, welches von dem Beleuchtungssystem AA entworfen wird, größer zu machen, als das sehr kleine, wahre Gesichtsfeld des zur Beobachtung dienenden Mikroskopsystems verlangt. Es ist sogar außerordentlich vorteilhaft, dieses Bild noch erheblich kleiner zu machen, besonders nach der Tiefe. Denn das Beobachtungssystem hat eine so geringe Tiefe, daß sehr viele Teilchen außerhalb der Einstellungsschicht erleuchtet und nun so große, helle und sich überlagernde Zerstreuungskreise in der Bildebene geben würden, daß der dadurch entstehende Schleier die aus der Einstellungsschicht abgebildeten Beugungsscheibchen überstrahlen würde. Infolgedessen ist es am besten, das Bild der Lichtquelle zunächst auf einem Präzisionsspalt zu entwerfen, dessen Weite bilateral durch eine Mikrometerschraube mit Rechts- und Linksgewinde auf 1/100 mm bequem verstellbar ist. Ebenfalls muß die Höhe des Spaltes durch zwei sorgfältig gearbeitete Backen mikrometrisch verstellbar sein. Hierdurch ist man in den Stand gesetzt, in der Einstellungsschicht des Beobachtungssystems einen genau bekannten und meßbar veränderlichen erleuchteten Querschnitt zu erzeugen." Soweit der Bericht Siedentopfs.

Besonders wichtig ist es ferner, sich über die Dimensionsgrenzen der ultramikroskopischen Auflösbarkeit Klarheit zu verschaffen. Siedentopf (l. c.) gab eine Rechnung an, nach der die theoretische untere Sichtbarkeitsgrenze eines Teilchens bei einer Größe von 36 $\mu\mu^2$ gefunden wird. Wie Wo. Ostwald[1]) (nach einer brieflichen Mitteilung Siedentopfs) angibt, hat diese Rechnung jedoch den Fehler, daß eine umgekehrte Propor-

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 200 (Dresden 1924).

tionalität zwischen der Fläche des abgebeugten Teilchens und der Lichtintensität angenommen wurde, während nach dem Rayleighschen Gesetz das Quadrat des Teilchenvolumens der Lichtintensität umgekehrt proportional ist. Tatsächlich liegen die Verhältnisse so, daß theoretisch eine Minimalgrenze für die Dimensionen eines Teilchens besteht, das die normale Ausbreitung des Lichtes nicht mehr zu stören imstande wäre (Wo. Ostwald). Praktisch sind jedoch der Methode die Grenzen gezogen. Da nach der Rayleighschen Formel das von einem Teilchen abgebeugte Licht der sechsten Potenz seines Radius proportional ist, nehmen die zur Sichtbarmachung sehr kleiner Teilchen erforderlichen Lichtstärken enorme Werte an; hierbei kommt es weniger auf die „Lichtmengen" als auf die spezifische Lichtintensität („Flächenhelle") an, die sich nach der Formel

$$\frac{\text{Intensität}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Hefnerkerzen}}{\text{qmm}}$$

berechnet. Demzufolge können kleine Lichtquellen gleich günstige Ergebnisse liefern wie große. Wenn es auch theoretisch für die Größe der Flächenhelle keine Grenze gibt, so stehen allzu hohen Werten Nachteile gegenüber, die vor allem auf der photochemischen Zersetzung der zu beobachtenden Systeme beruhen. — Eher ist daran zu denken, daß sich, ebenfalls nach Lord Rayleigh, die Intensität des von einem Teilchen abgebeugten Lichtes umgekehrt proportional zu der vierten Potenz der Wellenlänge des Lichtes ändert, dementsprechend also durch Anwendung kurzwelligen Lichtes noch kleinere Teilchen sichtbar gemacht werden können als mit langwelligen. Die Anwendung ultravioletter Strahlen zur Beleuchtung wurde zuerst von v. Weimarn[1]) vorgeschlagen.

2. Die Spaltultramikroskope.

Die zwei Hauptforderungen, die sich aus der Theorie ergeben, nämlich maximale Lichtstärke des Beleuchtungsapparates und möglichst rechtwinkeliges Auftreffen des Lichtes auf die Mikroskop-Ebene, werden von den verschiedenen Apparaten, die im Laufe der Zeit von den relativ einfachen ersten Spaltultramikroskopen bis zu den komplizierten modernsten Instrumenten konstruiert worden sind, auf verschiedene Weise erfüllt.

Den diffusen Tyndallkegel durch Vergrößerungseinrichtungen in einzelne Teile aufzulösen, hat zuerst Spring[2]) versucht. Er beobachtete den Tyndallkegel mit einer Lupe und konnte so in Trinkwasser die Brownsche Bewegung von Staubteilchen sehen. Wie auch bei den Untersuchungen Quinckes[3]), der schon 1881 fand, daß die Teilchen von Stärke-

[1]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. **8**, 26 (1908).
[2]) W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 164 (1899).
[3]) G. Quincke, Ann. d. Phys. (2) **113**, 568 (1861).

suspensionen besser in seitlichem Lichte mikroskopisch sichtbar sind, so handelte es sich auch bei den Staubteilchen, die Spring beobachtete, um grobdisperse Systeme, die man auch bei direktem Licht wahrscheinlich hätte mikroskopisch auflösen können. Wie schon erwähnt, kamen erst Siedentopf und Zsigmondy auf den Gedanken, typisch kolloide Systeme auf diese Weise zu untersuchen.

Zunächst soll das Spaltultramikroskop besprochen werden; nach Wo. Ostwald[1]) „das einzige Ultramikroskop, das eine quantitative Schätzung des Dispersitätsgrades eines Kolloides ermöglicht", obgleich diese Ansicht, wie unten gezeigt werden soll, nicht mehr in vollem Umfang zutrifft. Die Spaltultramikroskope haben das eine gemeinsam, daß der Lichtstrahl stets nur von einer Seite an das Teilchen herantritt. Die Anordnung Zsigmondys löst die Aufgabe in denkbar einfachster Weise: Die von einem Spiegel aufgefangenen Sonnenstrahlen werden von einer Linse konzentriert, deren Brennpunkt in die Küvette mit der zu untersuchenden Lösung fällt. In dieser Einrichtung, wie in der Anordnung von Cotton und Mouton[2]) (Fig. 9), bildet der Flüssigkeitsraum, der vom Lichtstrahl getroffen wird, einen Doppelkegel. Da die Berechnung des Inhalts dieser sphärischen Figur in der Praxis zu ungeeigneten Verhältnissen führt, kommt, wie noch auszuführen sein wird, jede Art von Ultramikroskopen, die als Strahl komplizierte, nicht rechteckige Körper hat, für die quantitative Dispersoidanalyse nicht in Frage. Zu qualitativer Beantwortung der Frage, ob die Teilchen einer Suspension kolloiddispers oder molekulardispers sind, kann bei positivem Ausfall der Beobachtung ein bejahendes Urteil abgegeben werden, während ein negatives Ergebnis Schlüsse nur in bedingterem Maße zuläßt. Der erwähnte Nachteil des Strahlenganges in dem ersten Modell Zsigmondys und der Anordnung von Cotton und Mouton wird vermieden durch eine andere Führung des beleuchtenden Strahles.

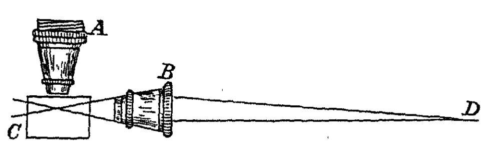


Fig. 9. Der Strahlengang im Ultramikroskop von A. Cotton und H. Mouton.

A Objektiv des Mikroskopes, das der Beobachtung des Tyndallkegels dient; *B* Objektiv des als Beleuchtungsapparat verwendeten Mikroskopes; *C* Küvette mit der zu untersuchenden Lösung; *D* Lichtquelle.

Eine derartige Einrichtung trägt das „Spaltultramikroskop" von Siedentopf und Zsigmondy[3]), das Fig. 10 wiedergibt. Gegenüber der ersten ultramikroskopischen Einrichtung Zsigmondys ist ein wesentlicher Unterschied schon in der Beleuchtungseinrichtung zu finden; statt des Sonnenlichtes wird eine lichtstarke Bogenlampe verwendet; hier-

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe, 145 (Dresden 1924).
[2]) A. Cotton und H. Mouton, Les ultramicroscopes, 35 (Paris 1906).
[3]) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. (4) **10**, 1 (1903); R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905).

durch ist man von den äußeren Umständen des Wetters — Nebel und Dunkelheit schließen ja die Benutzung der ersten ultramikroskopischen Einrichtung vollständig aus — unabhängig geworden, allerdings auf Kosten der Lichtstärke und somit der Auflösungsfähigkeit des Ultramikroskops. Der Licht-

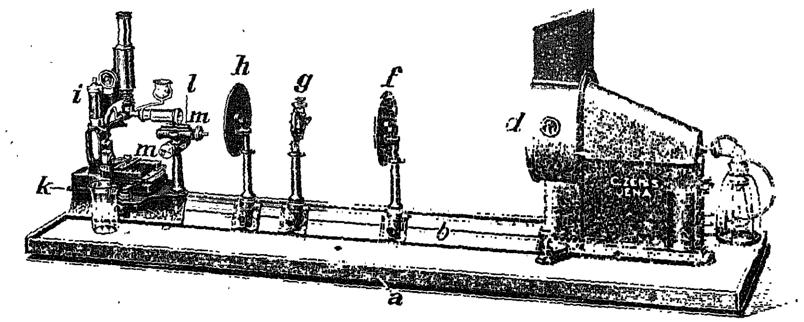


Fig. 10. Das Spaltultramikroskop nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy.
a = Montagebrett; *b* = optische Bank; *d* = Schutzkasten der Bogenlampe; *f* = erste Blende; *g* = Bilateralspalt; *h* = zweite Blende; *i* = Mikroskop mit *k* = Zentriervorrichtung; *e* = Beleuchtungsoptik mit *m* = Zentriergehäuse.

strahl, der den Lampenkasten durch das Fenster bei *d* verläßt, wird durch die Linse in *f* kondensiert; aus ihm wird durch den verstellbaren Präzisionsspaltkopf *g*[1]) ein schmales viereckiges Prisma herausgeblendet. Das Objektiv *h* ermöglicht den Strahl so einzustellen, daß das Bild des Spaltes gerade in die Bildebene des Mikroskopobjektivs fällt. An der Stelle, wo der Brennpunkt

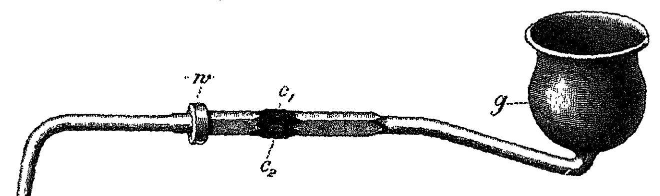


Fig. 11. Die Ultraküvette nach W. Biltz.
g = Einfülltrichter; c_1 = Fenster zum Beobachten des Tyndallkegels; c_2 = Fenster für den einfallenden Strahl; *w* = Glasflansch zur genau reproduzierbaren Befestigung der Küvette am Mikroskop.

des Mikroskops sich in dem beleuchtenden Strahl befindet, liegt die zu beobachtende Flüssigkeit in einer Küvette, die den Lichtstrahlen in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen möglichst ungehindert den Zutritt gestattet; diese „Ultraküvette" zeigt Fig. 11[2]). Zwei Quarzfenster c_1 und c_2 geben dem einfallenden Strahl und der Mikroskop-Ebene Zutritt zur Flüssigkeit, während der übrige Raum der Küvette zur Vermeidung von störendem reflektierten Licht geschwärzt ist.

[1]) Siehe W. Gebhardt, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **24**, 406 (1908).

[2]) W. Biltz, Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1904, Heft 4; Z. Gatin-Gruzewska und W. Biltz, Pflüg. Arch. f. ges. Physiol. **105**, 115 (1904); W. Gebhardt, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **24**, 407 (1908); C. Thomae, Journ. f. prakt. Chem. (2) **80**, 390 (1909).

3. Das Immersionsultramikroskop.

Trotzdem die Quarzfenster der Küvette sehr gleichmäßig und dünn hergestellt werden, tritt doch eine Schwächung der Lichtintensität ein. Eine neue Konstruktion von Zsigmondy[1]), das sog. Immersionsultramikroskop, überwindet diesen Nachteil dadurch, daß die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen die besonders geschliffenen Flächen des Beleuchtungs- und Beobachtungsobjektivs gebracht wird. Fig. 12 zeigt die Anordnung der Optik des Immersionsultramikroskopes. Zwischen den Scheitellinien der Systeme B_1 und B_2 befindet sich ein kapillarer Raum, der die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Wendet man das Immersionsultramikroskop ohne Spalteinrichtung an, so erhält man ein Ultrabild von der Form der Fig. 13 A. Die höchste Auflösbarkeit findet im Brennpunkte des Beleuchtungsstrahles statt; bei Sonnenlicht-Beleuchtung kann man z. B. Goldteilchen bis 6 $\mu\mu$ [2]) gut erkennen; King[3]) hat sogar bis 4 $\mu\mu$ große Teilchen beobachten können. Wie schon bei der Besprechung des ersten Ultramikroskopes erwähnt wurde, ist eine quantitative Bestimmung der Teilchengröße bei so gearteten Strahlenkegeln nicht möglich. Es läßt sich nun aber durch Einführung eines Spaltes in den Strahlengang des beleuchtenden Lichtes erreichen, daß der verstellbare Spalt und nicht die punktförmige Lichtquelle

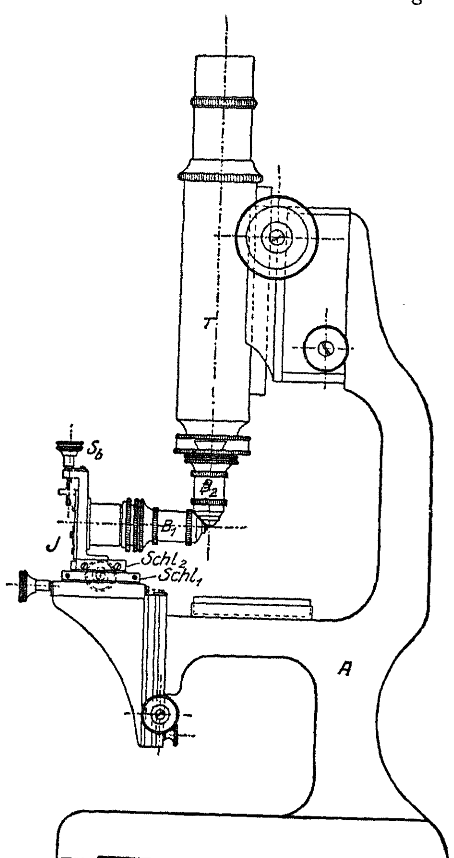


Fig. 12. Das Immersionsultramikroskop (nach R. Zsigmondy).

A = Mikroskopstativ; B_1 = Beleuchtungsobjektiv; B_2 = Beobachtungsobjektiv; J = Beleuchtungsapparat; Sb = Schraube zur vertikalen Einstellung des Beleuchtungsstrahles; $Schl$ = Schrauben zur horizontalen Einstellung des Beleuchtungsstrahles; r = optische Achse des Mikroskops.

---

[1]) R. Zsigmondy, Physik. Zeitschr. **44**, 975 (1913); über die Handhabung siehe R Zsigmondy u. W. Bachmann, Koll. Zeitschr. **14**, 283 (1914).

[2]) R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, 95 (Leipzig 1925).

[3]) G. King, nach unveröffentl. Versuchen; zit. nach R. Zsigmondy (l. c.).

im Brennpunkt des Mikroskops abgebildet wird; hierbei entstehen Bilder, wie sie Fig. 13 B zeigt; es geschieht allerdings dies für quantitative Messungen erforderliche „Auseinanderziehen" des Brennpunktes auf Kosten der Auflösungsfähigkeit des Ultramikroskops, so daß die erstgenannte Beleuchtungsart ohne Spalt für qualitative Bestimmungen unbedingt vorzuziehen ist.

Die beiden, die Immersionsflüssigkeit tragenden Linsen kann man mit einer Metallkappe umhüllen, die einen Zuleitungsschlauch mit Trichter trägt. Hierdurch läßt sich das zu untersuchende Sol bequem zuführen, was gegenüber den älteren Immersionsultramikroskopen ein großer Vorteil ist; man erreicht also dasselbe wie durch die Ultraküvette der Spaltultramikroskope. Der Abfluß geschieht indessen nicht durch einen Glasstutzen mit Schlauch wie bei dieser, sondern durch freies Abtropfen in einen Glastrichter, wobei die gefährdeten Linsenfassungen durch übergezogene Gummistücke geschützt werden. Dies ist unbedingt ein Nachteil dieser Einrichtung, da man bei empfindlichen kolloiden Lösungen mit einer Veränderung ihrer Eigenschaften durch die Berührung der Metallflächen rechnen muß, außerdem die Sole mit Luft in Berührung kommen, endlich — z. B. Organosole — die Kautschukteile angreifen können. In solchen Fällen wird man sich besser des Spaltultramikroskops mit der geschlossenen Ultraküvette bedienen.

Endlich ist eines besonderen Vorteils zu gedenken, den das Immersionsultramikroskop gegenüber den mit der Ultraküvette arbeitenden Spaltultramikroskopen hat, und das ist die Möglichkeit, mit kleinsten Flüssigkeitsmengen arbeiten zu können. Gerade für biologische Arbeiten, bei denen oft nur Bruchteile von Kubikzentimetern zur Verfügung stehen, ist dieses besonders vorteilhaft; allerdings ist hierbei auch der erwähnte Nachteil, daß man oft im Zweifel sein kann, ob man wegen der möglichen Veränderungen das System nach der Messung weiter verwenden darf, beachtlich. Jedoch auch hierzu ist zu sagen, daß eigentlich bei jeder ultramikroskopischen Messung mit einer Veränderung des Soles zu rechnen ist; die Ursache hierfür ist in der fast unvermeidlichen Erwärmung, ja in vielen Fällen schon in der Beleuchtung als solcher zu suchen (Photohaloide u. ä.).

4. Die Ultrakondensoren.

Den Spalt- und Immersionsultramikroskopen haften offenbar mehrere Nachteile an, die es wünschenswert erscheinen lassen, die Messungen auch mit anderen Apparaten ausführen zu können. Zunächst ist der hohe Anschaffungspreis einer ultramikroskopischen Apparatur, die zu anderen Zwecken nicht zu verwenden ist, nachteilig. Davon abgesehen, haben diese Ultramikroskope zwei offensichtliche Nachteile, die auf die einseitige Beleuchtung der Teilchen zurückgehen. Einerseits ist hierdurch eine schlechte Ausnützung der Lichtquelle bedingt; ein kleiner rechteckiger Strahl wird durch die Spaltblende herausgeschnitten; das übrige Licht geht verloren.

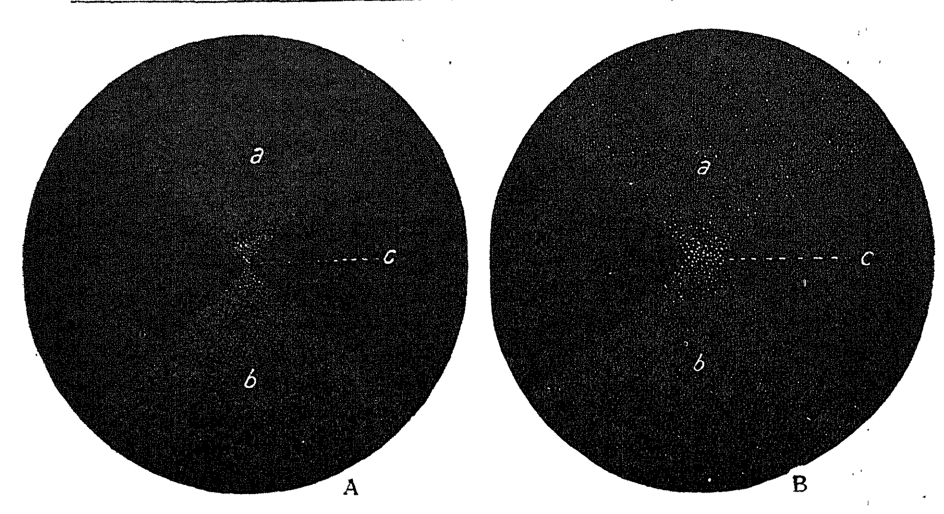


Fig. 13. Das Gesichtsfeld im Immersionsultramikroskop.

A Das Gesichtsfeld, wenn keine Spaltblende eingeschaltet ist; *B* bei Verwendung eines Spaltes; *a* Lichtkegel der einfallenden, *b* der austretenden Strahlen; *c* Brennpunkt.

Andererseits ist beachtlich, daß die Form, die das Beugungsscheibchen eines Teilchens hat, nicht der des Teilchens entspricht. Wie in der theoretischen Einleitung dieses Paragraphen dargelegt wurde, trifft das zwar für alle ultramikroskopischen Abbildungen zu; trotzdem würde es bei allseitiger Beleuchtung eines Teilchens möglich sein, z. B. längliche von runden Teilchen zu unterscheiden, während, wie Fig. 14 zeigt, das Beugungsbild eines kugelförmigen Teilchens bei einseitiger Beleuchtung bereits eine verzerrte Gestalt hat, deren Helligkeit an verschiedenen Randstellen variiert [1]).

Alle die erwähnten Nachteile werden vermieden bei einer anderen Art von Mikroskopen, die als Dunkelfeldsysteme bekanntgeworden sind [2]). Der Name ist insofern unzutreffend, als auch bei der Ultraküvette des Spaltultramikroskops die Beobachtung des seitlich beleuchteten Teilchens gegen dunklen Untergrund erfolgt. Charakteristisch für die zu besprechenden Anordnungen ist der Name „Ultrakondensoren", denn ihnen allen ist gemein, daß sie als Kondensoren in ein gewöhnliches Mikroskop eingeführt werden können [3]).

---

[1]) Siehe z. B. G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **25**, 377 (1908).

[2]) Historische Entwicklung: H. Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **24**, 382 (1908); S. H. Gage, Trans. Amer. Micr. Soc. **39**, 95 (1920).

[3]) Zur Theorie der Dunkelfeldbeleuchtung siehe H. Siedentopf, Zeitschrift f. wiss. Mikroskopie **24**, 13 (1907); **25**, 373 (1908); **29**, 1 (1912); **32**, 1 (1925); Verh. d. Deutsch-Phys. Ges. **12**, 10 (1906); N. Gaidukow, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 393 (1908) (Anwendung auf Textilien und Farben).

Den Strahlengang in einem derartigen Kondensor, dem Paraboloidkondensor der Firma Zeiss, den Siedentopf[1]) konstruiert hat, zeigt Fig. 15. Eine Zentralblende verhindert das direkte Herantreten von Licht an das Objekt. Die Randstrahlen, die durchgelassen werden, werden an den äußeren Flächen des plankonvexen Glaskörpers, dessen konvexe Krümmung ein Rotationsparaboloid darstellt, reflektiert. Der Brennpunkt der Strahlen liegt in der Oberfläche des Objektträgers, der durch Zedernöl-Immersion mit dem Kondensor verbunden wird, welcher an Stelle des Abbéschen Beleuchtungsapparates in den Objekttisch eines Mikroskops eingeschoben wird. Es ist hierbei nicht erforderlich, Objektträger und Deckgläser bestimmter Eigenschaften und Dicken zu verwenden.

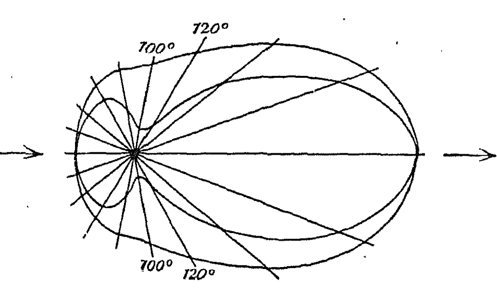


Fig. 14. Schema eines ultramikroskopischen Beugungsbildes (nach G. Mie).

Die Pfeile geben die Richtung des Beleuchtungsstrahles an. Äußere Linie: Kurve gleicher Strahlungsintensität.

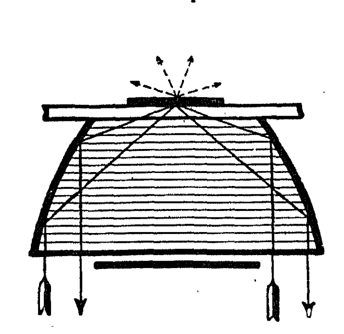


Fig. 15. Der Paraboloidkondensor nach H. Siedentopf (Carl Zeiss, Jena).

Der untere schwarze Strich stellt die Zentralblende dar. Erläuterung im Text.

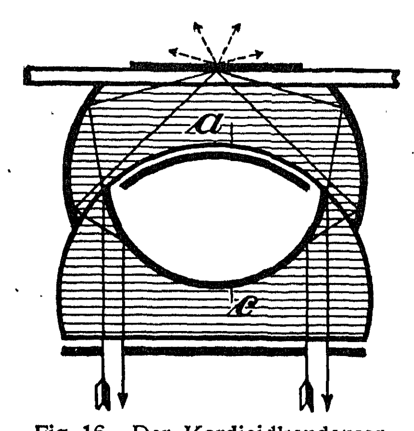


Fig. 16. Der Kardioidkondensor nach H. Siedentopf (Carl Zeiss, Jena).

Der untere schwarze Strich stellt die Zentralblende mit ringförmiger Öffnung zum Eintritt der Strahlen dar. *a* und *c* sind die beiden aufeinandergekitteten Glaskörper.

Ein anderer Apparat der Firma Zeiss ist der ebenfalls von Siedentopf[2]) konstruierte Kardioidkondensor, dessen Strahlengang in Fig. 16 wiedergegeben ist. Die durch die ringförmige Öffnung der Zentralblende

[1]) H. Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **24**, 104 (1907); siehe auch Scheffer, ibid. **25**, 446 (1908); W. Gebhardt, ibid. **24**, 399 (1908).

[2]) H. Siedentopf, Koll.-Zeitschr. **6**, 3 (1910); Verh. Deutsch. Phys. Ges. **7**, 268 (1905); **12**, 6 (1910).

eintretenden Strahlen werden an der inneren konvexen Fläche des unteren Glaskörpers zerstreut, an der konkaven äußeren Fläche des aufgekitteten zweiten Glaskörpers wieder gesammelt und nach dem Deckglas reflektiert. Der Kardioidkondensor zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Ausnutzung der Lichtquelle aus: seine Helligkeit ist nach Wo. Ostwald[1]) zwanzigmal größer als die des Spaltultramikroskopes. Ein Nachteil dieses Ultrakondensors ist die Notwendigkeit, bestimmte Objektträger und Deckgläser aus Quarz zu verwenden, zu deren Reinigung die auf S. 42 beschriebene Kollodiummethode erforderlich ist. — Auch diesen Nachteil hat Siedentopf neuerdings zu vermeiden gelehrt; man kann nach seiner Angabe[2]) folgendermaßen verfahren: „Man lege auf den Mikroskoptisch einen gewöhnlichen Objektträger aus Glas, dessen Dicke jedoch nicht größer sein darf als die des sonst benutzten Quarzobjektträgers. Vorher hat man einen reichlichen Tropfen Wasser oder Zedernöl auf den Kardioidkondensor gebracht. Man schraubt letzteren mit dem Kondensortrieb so hoch, daß sein Fokus genau in die Oberfläche des Glasobjektträgers fällt. — Dann bringt man etwa mit der Platinöse einen kleinen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf den Objektträger, dort, wo der Brennpunkt sichtbar ist, und zentriert durch geeignete Spiegelverstellung die Beleuchtung. — An Stelle des sonst üblichen Objektivs (Spezialapochromat) schraube man an die Zentriervorrichtung am Mikroskoptubus das neue Hilfsobjektiv *J**[3]) von Zeiss und stelle zuerst mit schwachem, dann mit starkem Okular ein. — Dabei taucht das Objektiv in die Flüssigkeit. Da sein freier Objektivstand kaum ein Zehntel Millimeter beträgt, begrenzen die Oberflächen der Frontlinse des Objektivs und des Objektträgers die Schicht, in deren Mitte beobachtet wird. — Man soll den zu untersuchenden Tropfen so klein wie möglich machen, weil sonst seine seitlich vom Objektiv vorstehende Oberfläche Schwingungen ausführen kann, die sich den kolloiden Teilchen mitteilt. Die Folge ist ein Schwingen der Teilchen in Ellipsen und Kreisen, das die Beobachtung empfindlich stört. Es sind wesentlich schnelle Schallschwingungen, welche durch Vermittlung der freien Wasseroberfläche die Teilchenschwingungen hervorrufen. — Ferner stören Strömungen durch Verdunstung bei zu großen Tropfen."

Siedentopf hat weiterhin berechnet, daß mit Kompensationsokular 18[4]) eine etwa 2340fache Vergrößerung erzielt werden kann. Diese Einrichtung, die ursprünglich nur zu Voruntersuchungen gedacht ist, ist inzwischen durch neuere Apparaturen zu einer Methodik ausgebaut worden, die für viele Zwecke der Dispersoidanalyse besonders empfehlenswert ist,

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 141 (Dresden 1924).
[2]) H. Siedentopf, Koll.-Zeitschr. 12, 68 (1913).
[3]) Neue Bezeichnung: Wasserimmersion 90/1,18.
[4]) Neue Bezeichnung: Kompensationsokular 20×.

besonders wenn es sich um hochdisperse kolloide Systeme handelt, deren Untersuchung durch die außerordentlich hohe Lichtstärke des Kondensors besonders gefördert, wenn nicht erst ermöglicht wird.

Das Prinzip, auf dem der Kardioidkondensor beruht, ist zuerst von v. Ignatowsky[1]) angegeben worden, dessen Originalkonstruktion, einen Spiegelkondensor, die Fig. 16 wiedergibt; auch dieser kann in den Tisch des Mikroskops eingeschoben werden. Eine einfachere Ausführung stellt der „Plattenkondensor" dar, der direkt auf den Mikroskoptisch gelegt wird[2]). Ein besonderer Hebel bewirkt eine Verschiebung der Optik, wodurch die Verwendung verschieden dicker Deckgläser ermöglicht wird.

Andere Spiegelkondensoren konstruierte Heimstädt[3]). Der Strahlengang in diesen ist z. B. in Wo. Ostwalds „Licht und Farbe"[4]) angegeben.

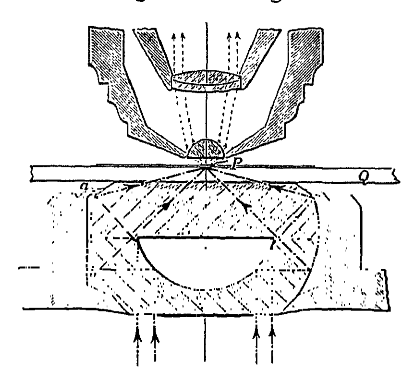


Fig. 17. Der Spiegelkondensor nach W. v. Ignatowsky.

Das durch eine ringförmige Öffnung in der Zentralblende eintretende Licht wird erst an der Innenfläche des unteren Glaskörpers reflektiert; dann an der Außenfläche der beiden Glaskörper (bei *b* und *a*). *Q* = Objektträger bestimmter Dicke; *P* = Präparat.

Wichtig sind für qualitative Untersuchungen dispersoidanalytischer Art ferner die konzentrischen Ultrakondensoren nach Jentzsch[5]), die nach Angabe des Erfinders zu den lichtstärksten Kondensoren gehören sollen. Sie ermöglichen (Fig. 18) die Beobachtung eines mikroskopischen Präparats, wie auch einer Flüssigkeit, die in die oben schalenförmige Höhlung des Kondensors II direkt eingefüllt werden kann (Fig. 19).

Einen für die Dispersoidanalyse besonders geeigneten Kondensor konstruierte Siedentopf[6]). Dieser sog. Wechselkondensor stellt eine

---

[1]) W. v. Ignatowsky, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **26**, 387 (1909).

[2]) Die Kondensoren nach v. Ignatowsky werden von der Firma E. Leitz in Wetzlar in den Handel gebracht.

[3]) O. Heimstädt, Koll.-Zeitschr. **1**, 274 (1907); Diskussion mit H. Siedentopf: Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **25**, 188, 195 (1908), in welcher Siedentopf zwei Fehler der Spiegelkondensoren, Astigmatismus und sphärische Aberration hervorhebt. — C. Reichert, Oesterr. Chem.-Ztg. (N. F.) **10**, 5 (1907). Zu beziehen von der Firma C. Reichert in Wien.

[4]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 140 (Dresden 1924).

[5]) F. Jentzsch, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 975, 992 (1910); ferner E. Wychgram, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **28**, 337 (1911); W. Gebhardt, ibid. **24**, 409 (1908); M. Berek, ibid. **38**, 254 (1921). Neuere bizentrische Dunkelfeldkondensoren, siehe F. Engelmann, Münchn. Med. Wochenschr. **1925**, 247. Diese Kondensoren werden von E. Leitz in Wetzlar hergestellt.

[6]) H. Siedentopf, siehe Druckschrift von Carl Zeiss, Jena; Angaben über den Gebrauch des Wechselkondensors bei T. Petérfi, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **43**, 186 (1926).

Apparatur dar, die es ermöglicht, einen Hellfeldkondensor momentan in einen Dunkelfeldkondensor zu verwandeln; er ist äußerlich gebaut wie ein gewöhnlicher Kondensor und paßt in die Schiebhülse des Beleuchtungsapparates jedes Mikroskops. Er besitzt, wie Fig. 20 zeigt, zwei Hebel, von denen der eine der Umschaltung der Beleuchtung von Dunkelfeld- auf Hellfeldbeleuchtung und umgekehrt dient. Hierbei wird die Dunkelfeldbeleuchtung durch einen Paraboloidkondensor vermittelt, den er infolgedessen voll ersetzt, während die Hellfeldbeleuchtung durch in den Paraboloidkondensor eingesetzte Linsen erreicht wird.

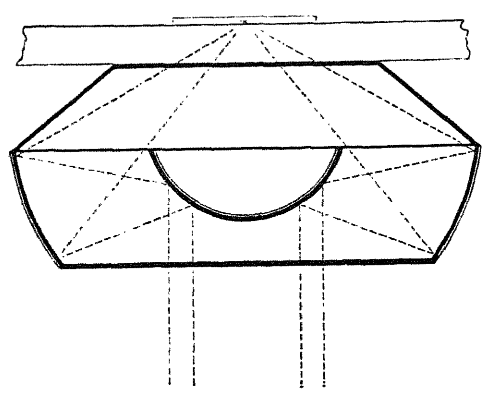


Fig. 18. Der konzentrische Ultrakondensor I (nach F. Jentzsch).

Erklärung siehe Text.

Bisher hatte man beim Wechsel vom Dunkelfeldbild zum Hellfeldbild stets mindestens zwei voneinander unabhängige Bewegungen vorzunehmen, nämlich das Ausschalten der Dunkelfeldblende und das Schließen der Irisblende bis auf den für die Hellfeldbeleuchtung gewünschten Betrag, so daß der Wechsel der Bildart und das Einstellen auf eine bestimmte Helligkeit verhältnismäßig viel Zeit beanspruchte. Man mußte daher oft den Übelstand in Kauf nehmen, daß nach erfolgter Umstellung das Objekt sich bereits verändert hatte, oder ein bewegliches Objekt aus dem Gesichtsfelde gewandert war, oder das Erinnerungsbild nicht mehr sicher genug zum Vergleich beider Bildarten war.

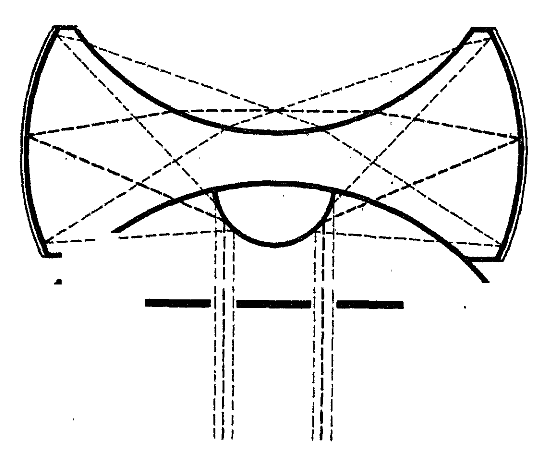


Fig. 19. Der konzentrische Ultrakondensor II (nach F. Jentzsch).

Erklärung siehe Text.

Diese Übelstände lassen sich dadurch fast ganz beseitigen, daß man die für den Wechsel der Bildart und die Einstellung der Helligkeit erforderlichen Bewegungen mit einem einzigen Handgriff ausführt, indem bei der

Umschaltung durch eine dem Kondensor eigentümliche Kuppelung eine Irisblende betätigt und zugleich eine Zentralblende verschoben wird.

Der etwas kürzere Hebel wird benutzt, um die Schnittweite des Kondensors der Objektträgerdicke in dem Intervall von etwa 0,7—1,7 mm anzupassen. Diese Einstellung wird so bewirkt, daß vermittels des rechten Hebels ein optisches Teil im Innern des Wechselkondensors verstellt wird. Durch diese Konstruktion wird erreicht, daß man den Wechselkondensor auf die Objektebene fokusieren kann, ohne daß hierbei die Immersionsschicht zwischen Kondensor und Präparat gestört wird[1]).

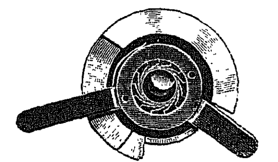
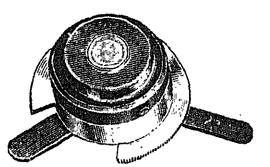



Fig. 20. Der Wechselkondensor nach H. Siedentopf (Carl Zeiss, Jena).
Der längere Hebel dient zur Umschaltung von Hell- auf Dunkelfeldbeleuchtung, der kürzere ermöglicht die Verwendung verschieden dicker Objektträger.

5. Der Aggregatzustand der Dispersoide.

Die angeführten ultramikroskopischen Ausrüstungen sind in erster Linie (zum Teil ausschließlich) für die Untersuchung flüssiger Systeme bestimmt. In der Definition der Dispersionen (S. 10) ist jedoch, wie besonders hervorgehoben ist, nichts über den Aggregatzustand des Dispersionsmittels und der dispersen Phase ausgesagt. Wo. Ostwald hat als erster darauf hingewiesen, daß neun verschiedene Typen von dispersen Systemen denkbar und davon acht tatsächlich realisierbar sind; diese Einteilung ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8.
Die Klassifikation der Dispersoide nach der Formart der Phasen (nach Wo. Ostwald).

Disperse Phase	Gasförmig	Flüssig	Fest
Dispersionsmittel: Gasförmig	1 (stets molekulardispers)	4 Nebel, Dampf, Metallnebel, Erscheinungen am Verflüssigungspunkt d. Gase	7 Rauch, Staub, erkalteter Salmiakdampf, kosmischer Staub
Flüssig	2 Schäume	5 Quecksilbersol, Eiweißsole, Ölsole, Emulsionen	8 Erd- und Tonaufschwemmungen, Metall-, Sulfid- usw. -sole, Suspensionen
Fest	3 Meerschaum, Lava, Bernstein, Wasserstoff in Palladium, Eisen	6 Okklusions-, Inklusions- und Kristallwasser. Flüssige Einschlüsse in Mineralien	9 Mikrolithe, Kohlenstoff im Eisen, Natrium in Steinsalz, Mischkristalle, feste Lösungen, Goldrubinglas

[1]) Andere Wechselkondensoren konstruierte O. Heimstädt (Zentralbl. f. Bakt. 96, 269 [1925]), die die Firma Reichert in Wien herstellt.

Darauf, daß emulsoide und suspensoide Systeme nicht mit lyophilen und lyophoben gleichgesetzt werden dürfen, wie dies irrtümlicherweise häufig geschieht, ist schon oben (§ 3, Absatz 4) hingewiesen worden.

Es ist nun zu erörtern, welche Systeme einer ultramikroskopischen Dispersoidanalyse unterworfen werden können. Die Einschränkungen, die in der anzustrebenden Universalität der Methode zu machen sind, können verschiedenen Ursprungs sein; sie können durch die Theorie der Ultramikroskopie bedingt sein, oder sie können auf die Konstruktion der Ultramikroskope zurückgehen. Tatsächlich ist besonders bei einem negativen Ausfall der ultramikroskopischen Dispersoidanalyse, besonders der qualitativen, an beide Arten von Einschränkungen stets zu denken. Ein System, das optisch leer ist, braucht deshalb nicht frei von suspendierten Teilchen zu sein.

Wie erwähnt, sind die Ultramikroskope zunächst für flüssige Systeme, vor allem für die unter 5 und 8 angeführten, gebaut worden. Gasförmige Systeme Nebel (4) und Stäube (7) kann man jedoch auch in solchen Ultramikroskopen untersuchen, doch müssen diese eine geschlossene Kammer größerer Dimension haben; es kommt also das Spaltultramikroskop mit Ultraküvette (S. 53), ferner von den Ultrakondensoren der in Fig. 19 (S. 60) wiedergegebene konzentrische Ultrakondensor nach Jentzsch in Frage. Auch den Kardioidkondensor Siedentopfs kann man zur Untersuchung von gasförmigen Systemen verwenden (Fig. 15, S. 57), wenn man, wie es der Verfasser wiederholt getan, in das Deckglas der Quarzkammer, die Fig. 21 darstellt, zwei Löcher bohrt und Zu- und Ableitungen ankittet, die am besten über der ringförmigen Rinne, also bei dem linken oberen senkrechten Strich, in der Fig. 21 gelegen sind.

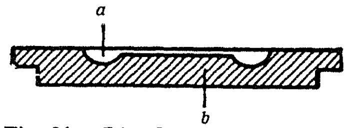


Fig. 21. Die Quarzkammer für Ultramikroskope (nach H. Siedentopf).
Die Quarzkammer ist von Siedentopf ursprünglich für Kardioidultrakondensoren konstruiert, bei deren Neukon- [illegible]

Systeme mit festem Dispersionsmittel, vor allem Kristalle und Mineralien mit dispersen Einschlüssen oder Eisenpräparate mit dispergiertem Kohlenstoff, kann man ebenfalls ultramikroskopisch auf ihren Dispersitätsgrad untersuchen. Es ist daran zu erinnern, daß die ersten ultramikroskopischen Untersuchungen von Zsigmondy und Siedentopf an Goldrubinglas vorgenommen wurden. Hat man z. B. Gläser oder andere polierfähige, durchsichtige Systeme zu untersuchen, so kann man diese auf zwei im rechten Winkel zueinander stehenden Flächen anschleifen und polieren und dann das so vorbereitete Stück an Stelle der Ultraküvette in den Strahlengang des Spaltultramikroskops einfügen; oder man kann tafelförmige Dünnschliffe als Objektträger, evtl. auf solchen, mit Hilfe von Ultrakondensoren untersuchen[1]. Ähnliches gilt z. B. für Dispersionen in erstarrtem Kollodium, die der Verfasser mit Erfolg mit einem Kardioid-

[1] Siehe auch W. Eitel, Zentralbl. f. Mineral. **1919**, 74.

kondensor dispersoidanalysiert hat. Im einzelnen findet man leicht die brauchbarsten Methoden.

Die andere Einschränkung der ultramikroskopischen Dispersoidanalyse findet in der Theorie der Ultramikroskopie ihre Begründung. Wie erwähnt, ist diese nichts anderes als die mikroskopische Betrachtung eines Tyndallkegels; soll ein System also sichtbar sein, so müssen seine Teilchen das Licht abbeugen. Dies hängt nun, wie schon erörtert wurde, nicht nur vom Dispersitätsgrad, sondern auch von den optischen Eigentümlichkeiten des Dispersionsmittels und der dispersen Phase ab. Die a. a. O. als erste Bedingung geforderte möglichst große Flächenhelle ist in den Ultrakondensoren, falls man mit ihrer Handhabung Bescheid weiß, für den jetzigen Stand der Wissenschaft als optimal erfüllt anzusehen. Ob jedoch die optischen Eigentümlichkeiten des zu untersuchenden Systems selbst eine Ultramikroskopie zulassen, ist in jedem Falle zu prüfen, und es ist festzustellen, daß dies bedauerlicherweise sehr häufig nicht geschieht und ein kolloides System für molekulardispers erklärt wird, weil man ultramikroskopisch keine Teilchen sehen kann. Bringt man, worauf Wo. Ostwald hinwies, grobes Glaspulver in verdünnten Kanadabalsam, so kann man weder makroskopisch noch mikroskopisch die Glasteilchen erkennen, trotzdem sie mit bloßem Auge außerhalb des Dispersionsmittels sichtbar waren, und sie würden theoretisch auch ultramikroskopisch nicht zu erkennen sein: Es ist kein hinreichend großer Unterschied der Geschwindigkeit der Lichtfortpflanzung im Dispersionsmittel und in der dispersen Phase vorhanden. Die Bedingung eines ausreichenden Unterschiedes in den Brechungsindices ist am häufigsten von den Systemen nicht erfüllt, die man nach Fischer[1]) als Emulsionen definiert, also der Systeme, bei denen das Dispersionsmittel in der dispersen Phase und diese in jenem begrenzt löslich ist. Wie schon oben (S. 14) erwähnt, haben die Teilchen als solche keine scharfen Begrenzungsflächen, da in ihnen nur ein Konzentrationsabfall von 100% disperser Phase im Zentrum des Teilchens zu 100% Dispersionsmittel in der freien Flüssigkeit besteht. Diese Teilchen ohne scharfe Begrenzungsfläche sind selbstverständlich ultramikroskopisch nicht sichtbar.

6. Die quantitative ultramikroskopische Dispersoidanalyse.

In den vorangegangenen Abschnitten ist von der qualitativen Dispersoidanalyse mit Hilfe des Ultramikroskops die Rede gewesen, die darauf beruht, daß man in dem Falle, wo im Ultramikroskop einzelne Teilchen als kleine Punkte ohne Beugungsringe sichtbar sind, aussagen kann: Es handelt sich um kolloide Teilchen. Es sei nochmals betont, daß **der negative Ausfall der ultramikroskopischen Probe keine Schlüsse auf den Dispersitätsgrad zuläßt.**

---

[1]) Martin H. Fischer, Seifen u. Eiweißstoffe, 35 (Dresden 1922).

Bereits in der ersten Publikation von Siedentopf und Zsigmondy über das Ultramikroskop gibt letzterer an, wie man auch zu quantitativen Messungen mit Hilfe dieses Apparates gelangen kann. Mit Bezug auf das ihm damals zur Untersuchung vorliegende Rubinglas legt Zsigmondy[1]) folgendes dar: „Es sei A der Gehalt eines Kubikmillimeters Glas von metallischem Gold in Milligramm ausgedrückt und n die Anzahl der Goldteilchen in einem Kubikmillimeter; dann beträgt das durchschnittliche Gewicht eines Teilchens A/n mg. — Unter der Voraussetzung, daß das spezifische Gewicht s des fein zerteilten Goldes gleich dem des gewöhnlichen metallischen Goldes 19,3—20,7, also rund 20 sei, ist das Volumen des Goldteilchens $V = A/20n$ cmm; wenn das Teilchen als Würfel gedacht wird, so ergibt sich dann die Seitenlänge l eines Würfels aus

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{s+n}}.\text{“}$$

Weiter sei die erweiterte Formel Odéns[2]) wiedergegeben, der sphärisch gedachte Teilchen seiner Rechnung zugrunde legte, was der Wirklichkeit wohl näher kommt. Die Formel lautet:

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{\nu\cdot p}{s\cdot n}},$$

wobei d der Teilchendurchmesser in cm, ν das abgegrenzte Volumen in ccm, p die Konzentration der dispersen Phase in g/ccm bedeutet und die anderen Buchstaben die gleiche Bedeutung wie in der Zsigmondyschen Formel haben. Um die Durchmesser der Teilchen in $\mu\mu$ zu bekommen, ist mit 10^7 zu multiplizieren.

Eine zweite Methode, die die Berechnung des Dispersitätsgrades aus der Messung des mittleren Teilchenabstandes ermöglicht, wurde ebenfalls von Siedentopf und Zsigmondy entwickelt. Es sei x der mittlere Abstand zweier Teilchen in mm, n die Teilchenanzahl pro mm³, m der Gehalt an disperser Phase (mg/mm³) und s das spezifische Gewicht, dann ist

$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{s}}\cdot x.$$

Der Abstand der Teilchen wird mit Hilfe einer Okularskala bestimmt, die mit einem Objektmikrometer geeicht wird. Die Sehtiefe des Objekts muß dem Teilchenabstand möglichst gleich sein; ist sie erheblich größer, so wird man die Abstände zu klein finden und umgekehrt. Zur Kontrolle werden die Bestimmungen bei verschiedenen Verdünnungen ausgeführt. Diese Methode ist schneller ausführbar als die ultramikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl, erfordert aber Übung wegen der Bewegung

[1]) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Physik (4) **10**, 16 (1903).
[2]) S. Odén, Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 79 (1912).

der Teilchen. Die Zahl der Bestimmungen muß möglichst groß sein (nicht unter 100). Die Genauigkeit beträgt nach Kuhn[1]) etwa 30%.

Die Methode erscheint hiernach außerordentlich einfach, führte aber bislang nur in der Hand weniger Autoren zu richtigen Egebnissen, weil die einzelnen Faktoren der Formel sehr schwer oder sogar überhaupt nicht bestimmbar sind. Im Hinblick auf die zahlreichen, vollständig unbrauchbaren Dispersoidanalysen, die nach der Literatur mit dieser Methode aufgestellt wurden, sei betont, daß die Ausführung der ultramikroskopischen Dispersoidanalyse in dem Maße schwer ist, wie sie leicht aussieht, und jahrelange Übung erfordert.

Es seien in folgendem die einzelnen Vorbedingungen besprochen:

1. Das Volumen, in dem die Teilchenanzahl bestimmt werden soll, muß selbstverständlich genau bekannt sein. Bei den verschiedenen Apparaturen ist die Feststellung des Volumens auf verschiedene Weise möglich. Bei den Spaltultramikroskopen bedient man sich eines Okularnetzmikrometers, das nach der auf S. 41 angegebenen Methode für die verwendende Optik zu eichen ist. Mit Hilfe des verstellbaren Spaltes verengt man den beleuchtenden Strahl, so daß seine Breite etwa der des Okularnetzes entspricht; somit hat man schon eine Seite des zu beobachtenden Würfels. Durch Umlegen des Spaltkopfes um 90° wird die eingestellte Breite zur Tiefe; man kann nun mit einem anderen, zum ersten senkrecht stehenden Spalt die endgültige Breite einstellen, am besten wieder auf die Breite des Netzes. Die fehlende dritte Kante des Würfels, in dem ausgezählt werden soll, ergibt sich aus der Länge des Okularnetzes. Angenommen, die Kantenlänge des Okularnetzes betrage 20 μ, so hat man mit der angeführten Maßnahme einen Raum von 8000 μ^3 abgegrenzt. Die analoge Bestimmung kann man auch bei den Immersionsultramikroskopen vornehmen. —

Nach Westgren[2]) ist diese Art der Volumenbestimmung durchaus unzuverlässig, da infolge Sekundärstrahlung durch das Licht, welches von den direkt beleuchteten Teilchen abgebeugt wird, ein erheblich größeres Feld als das vermeintlich belichtete so weit erhellt wird, daß man die in ihm vorhandenen Teilchen mitzählt. Wenn letzteres zuverlässig einträte, wäre mit einem konstanten Fehler zu rechnen, dessen Elimination möglich wäre; dies ist aber nicht der Fall. Je nach dem Dispersitätsgrad des zu untersuchenden Systems ändert sich die „Reichweite" der Sekundärstrahlung, die selbstverständlich auch kein scharf begrenztes Feld erhellt, sondern deren Intensität mit dem Quadrat der Entfernung allmählich abnimmt. Nach den Rechnungen Westgrens, die sich auf eine große Versuchsserie stützen, kann der durch diese Unsicherheit in der Volumenbestimmung verursachte Fehler in der Teilchengrößenbestimmung bis zu 100% betragen.

Bei den Ultrakondensoren muß man anders verfahren, da man es ja bei diesen nicht mit einem Strahl, sondern mit einem Strahlenkranz zu

[1]) A. Kuhn, Koll. Zeitschr. **37**, 376 (1925).
[2]) A. Westgren, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 6 (1918).

tun hat. Länge und Breite des zu beobachtenden Raumes ergibt sich wieder aus den Abmessungen des Okularnetzmikrometers. Die Tiefe kann auf verschiedene Weise ermittelt werden. Die Quarzkammer des Kardioidkondensors (Fig. 21 auf S. 62) hat eine Tiefe von 1—2 μ, die mit Hilfe der Mikrometerschraube[1]) am Mikroskop bestimmt werden kann. Die gleiche Tiefenbestimmung läßt sich bei jedem „Präparat" am Objektträger und Deckglas anstellen, wenn man die Oberseite des Objektträgers und die Unterseite des Deckglases mit einem Schreibdiamant leicht markiert. Die abgelesene Dicke d ist nicht die wirkliche Dicke des Präparates; diese, D, errechnet sich nach der Formel

$$D = d \cdot \frac{n_1}{n_2},$$

worin n_1 der Brechungsexponent der zu untersuchenden Lösung, n_2 der der Immersionsflüssigkeit ist; bei Trockensystemen ist $n_2 = 1$. Die Errechnung der Sehtiefe eines Objektivs nach der Abbéschen Formel[2]) empfiehlt sich wegen den ihr anhaftenden Unsicherheiten nicht[3]).

2. Die Dichte der feindispergierten Substanzen, deren Dispersitätsgrad bestimmt werden soll, muß bekannt sein. Unter Hinweis auf eine wahrscheinliche Ungenauigkeit setzte Zsigmondy diese gleich der Dichte des kompakten Metalles; er weist auf die Untersuchungen Roses hin, nach der das durch Eisensulfat herausreduzierte feindisperse Gold ein etwas höheres spezifisches Gewicht habe als das grobdisperse Metall. Vernachlässigt man diesen möglichen Fehler, so wird der Lineardurchmesser der Teilchen, bzw. die Kantenlänge, etwas zu groß berechnet.

3. Die Konzentration der dispersen Phase muß zur Ausführung der Rechnung bekannt sein. Es fragt sich, ob diese Bedingung überhaupt realisierbar ist. Nimmt man z. B. ein Goldsol an, das durch Reduktion einer Goldchlorwasserstofflösung mit Formol usw. hergestellt worden ist; die Konzentration des als kolloiddisperse Phase vorliegenden Goldes ist nur dann bekannt, wenn das gesamte vorhandene Goldion in kolloides Gold reduziert worden ist. Da es sich bei diesen Vorgängen immer um Gleichgewichte zwischen der metallischen Phase und dem als Ionen vorliegenden Anteil handelt, wird diese Reduktion selten quantitativ erfolgen. Die Bestimmung des molekulardispersen Anteils ist nicht möglich; die Ermittlung des kolloiddispersen, etwa auf kolorimetrischem Wege, wie das Zsigmondy vorschlug, ungenau. Versucht man etwa den molekulardispersen Anteil quantitativ herauszudialysieren, wird sich das Gleich-

[1]) Laut briefl. Mitteilung der Firma Carl Zeiss, Jena ist der Meßwert eines Intervalles der an dem neuen Zeiss-Stativ befindlichen neuartigen Mikrometerbewegung 2 μ, „während die Hälfte oder noch weniger dieses geringen Wertes sich noch bequem schätzen läßt".

[2]) Siehe z. B. Dippel, Handb. d. allgem. Mikroskopie, 202 (Braunschweig 1882).

[3]) Eventl. verwendet man die sockelförmigen Objektträger von O. Heimstädt, Zentralbl. f. Bakt. **96**, 175 (1925); Hersteller: Reichert in Wien.

gewicht sofort so lange verschieben, bis es den ursprünglichen Wert wieder angenommen hat; versucht man das Kolloid etwa auszufällen, so kann es soviel molekulardisperse Teilchen adsorptiv mitreißen, daß die Ergebnisse wieder unbrauchbar sind.

4. Die Bestimmung der Teilchenanzahl, die a priori als größte Schwierigkeit der Methode erscheinen möchte, ist relativ einfach auszuführen, vorausgesetzt, daß der Beobachter über eine sehr große Übung verfügt. Wie Wiegner[1]) gezeigt hat, gelingt es, die Messungen so präzise auszuführen, daß z. B. die Methode der Fehlerquadrate befriedigende Ergebnisse liefert. Am besten zählt man nach einem Metronom oder einem Sekundenpendel aus, indem man jedesmal beim Schlag des Zeitmessers die Teilchenanzahl, die gerade im Okularnetz sichtbar ist, einer Hilfsperson diktiert. Es sind selbstverständlich sehr viele Auszählungen erforderlich, mehrere hundert, aus denen man das Mittel zu nehmen hat. Arbeitet man ohne den Zwang, zu bestimmten Zeiten auszuzählen, so ist man, wie psychologisch begründet ist, leicht geneigt, immer dann auszuzählen, wenn besonders zahlreiche Teilchen unter dem Netz vorhanden sind.

5. Die Form der Teilchen soll zur genauen Berechnung des Dispersitätsgrades bekannt sein. Diese Forderung ist nicht zu erfüllen, da man über die Gestalt der Teilchen in feindispersem System nur äußerst selten auch nur einigermaßen zuverlässig orientiert ist.

6. Die Systeme müssen isodispers sein. Diese Forderung ist ebenfalls nur in Ausnahmefällen zu erfüllen. Wenn man kolloiddisperse Systeme, bei denen zwischen größten und kleinsten Teilchen ein sehr bedeutender Unterschied besteht, mit der Zsigmondyschen Methode dispersoidanalysieren will, muß man ganz besonders beachten, was über die Definition des „mittleren Dispersitätsgrades“ auf S. 10 angeführt ist; es kommt nur eine mathematische Behandlungsweise in Frage, bei der das Volumen der Teilchen berücksichtigt wird.

7. Die zu große Anhäufung der Teilchen in dem zu beobachtenden Volumen macht die Auszählung ganz besonders unsicher und fehlerhaft. Abgesehen davon, daß man (bei der meist starken Brownschen Bewegung) die Teilchen, die in einem bestimmten Augenblick im Okularnetz sichtbar sind, schnell übersehen muß, kann bei zu dichter Lagerung eine Überschneidung der Beugungsscheibchen eintreten, wodurch einzelne Teilchen der Zählung entgehen. Tatsächlich findet man bei stärkerer Verdünnung ein und desselben Systems erheblich größere Teilchenzahlen (oder umgerechnet kleinere Teilchengrößen), wie das folgende Beispiel, das einer Arbeit Zsigmondys entnommen ist, zeigt (Tabelle 9).

Ähnliche Zahlen fand auch Wiegner[1]) an Silbersolen. Er zeigte ferner, daß man einmal zu einem Grenzwert bei weiterer Verdünnung

[1]) G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 2, 213 (1910).

Tabelle 9.
Die Teilchenzahlen eines Silbersoles bei Verdünnung desselben Anfangssystems (nach R. Zsigmondy).

Gesamt-konzentration	Teilchenzahl, beobachtet in 440 μ^3	Teilchenzahl, berechnet auf die Konzentration c
c	3,5	3,5
c/2	2,28	4,56
c/4	1,95	7,8
c/8	1,62	12,9

kommt; dies bedeutete, daß bei dieser Verdünnung tatsächlich alle Teilchen, die vorhanden sind, zur Auszählung gelangen. Diese Abhängigkeit des Ergebnisses vom Verdünnungsgrad kommt auch in einer Untersuchung Reisigs[1]) zutage, dem folgendes instruktive Beispiel entnommen ist. Es handelt sich um die Teilchengrößenbestimmung in blauen Goldsolen, die bei verschiedener Verdünnung vorgenommen wurden.

Tabelle 10.
Die Teilchengröße von kolloidem Gold bei verschiedener Verdünnung des Ausgangssols (nach J. Reisig).

Konzentration %/₀	Gewicht des kolloiden Goldes in der Volumeneinheit gr	Teilchenzahl in 58 500 μ^3	Teilchenzahl in der Volumeneinheit	Kantenlänge des würfelförmig gedachten Teilchens $\mu\mu$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	53	$9{,}1 \cdot 10^8$	82
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	38	$6{,}5 \cdot 10^8$	73
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	26	$4{,}4 \cdot 10^8$	66
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	17	$2{,}9 \cdot 10^8$	56
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	11	$1{,}9 \cdot 10^8$	51
$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	7	$1{,}2 \cdot 10^8$	44
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	5	$0{,}85 \cdot 10^8$	39

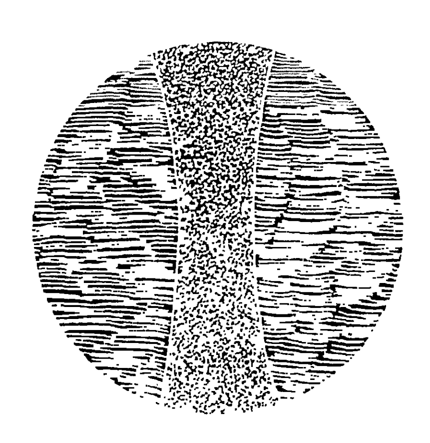
Aus dieser Tabelle geht hervor, daß der obenerwähnte Grenzwert auch bei dieser großen Variationsbreite der Konzentration noch nicht erreicht ist; dies führt zu der Annahme, daß bei der Verdünnung in dem Sol selbst Veränderungen vorgehen können, die neben der Freilegung der Teilchen zur Beobachtung eine Rolle spielen können.

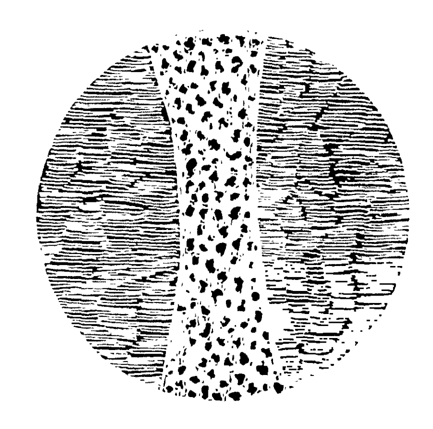
Zur Frage, wie man vor Ausführung der Messung ein Sol verdünnen soll, ist zu sagen, daß Kuhn[2]) die Konzentration als optimal erachtet, bei der 5—6 Teilchen im Gesichtsfeld sind, daß hingegen Wiegner[3]) empfiehlt, auf ein Teilchen herunterzugehen.

8. Die Verdünnung der zu untersuchenden Systeme kann nun in der Tat eine weitgehende Änderung des Dispersitätsgrades hervor-

[1]) J. Reisig, Diss. (Erlangen 1908).
[2]) A. Kuhn, Koll.-Zeitschr. **37**, 375 (1925).
[3]) G. Wiegner, Diskussionsbemerkung, zit. nach A. Kuhn (l. c.).

rufen, und zwar sind Wechsel sowohl im Sinne einer Dispersion, als auch einer Kondensation denkbar. Wo. Ostwald[1]) zeigte z. B., daß Kongorubin, das durch Zusatz eines Salzes nach blau koaguliert worden ist, durch starkes Verdünnen wieder rot, also feiner dispers werden kann; bei den in Tabelle 9 angegebenen Versuchen ist wohl an dieses Beispiel einer Dispersitätsgraderhöhung durch Verdünnen zu denken, zumal da Reisig auch ein blaues Goldsol als Ausgangslösung nahm. — Andererseits kann eine Vergröberung durch Verdünnen eintreten, wie aus der Kolloidchemie des Eiweißes allgemein bekannt ist. Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung die Ultramikrophotogramme von Menz[2]), die zeigen, daß z. B. Gelatinelösungen von 0,01% gänzlich verschiedene Ultrabilder ergeben,





A Skizzen von H. Junker nach Originalaufnahmen B

Fig. 22. Ultramikrophotographien von Gelatinelösungen (nach W. M. Menz). Erklärung im Text.

je nachdem ob die angeführte Konzentration durch Verdünnen einer 0,5%igen Lösung (Fig. 22A) oder einer 1%igen (Fig. 22B) erreicht war.

Eine ganz besondere Schwierigkeit ist bei jedem Verdünnen die Herstellung eines optisch leeren Dispersionsmittels, denn es ist selbstverständlich, daß mit diesem keine neuen Teilchen in das zu untersuchende System hineingebracht werden dürfen. In der Praxis erweist sich aber die Herstellung eines tatsächlich optisch leeren Wassers als unmöglich, wie vor allem Wolski[3]) überzeugend dargetan hat. Es gelang ihm nur die Herstellung kleinster Mengen derartig teilchenfreien Wassers dann, wenn dieses weder mit Luft noch mit irgendwelchen Stoffen außer Glas in Berührung

[1]) Wo. Ostwald, Koll. Beih. **10**, 179 (1919).
[2]) W. M. Menz, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 129 (1909).
[3]) P. Wolski, Koll. Beih. **13**, 139 (1920).

kam (Ansetzen eines Ultrafilters luftdicht an die Küvette eines Spaltultramikroskops). Die in vielen Fällen hinreichend optisch leeren Flüssigkeiten Springs[1]) sind zum Verdünnen kolloider Lösungen ungeeignet, da sie Salzlösungen darstellen, die auf den Dispersitätsgrad der zu untersuchenden Systeme einwirken können. Da, wie Wolski gezeigt hat, Filtrieren die Anzahl der Submikronen vermehrt, ist für die meisten Fälle anzuraten, Dispersionsmittel zum Verdünnen zu verwenden, die in bedeckten Glasgefäßen, die vollständig gefüllt sein müssen, so lange gestanden haben, bis der Staub möglichst quantitativ sedimentiert ist.

9. Die Intensität der Beleuchtung endlich spielt ebenfalls eine Rolle bei der quantitativen ultramikroskopischen Dispersoidanalyse. Die Vernachlässigung des Einflusses der Helligkeit kann zu erheblichen Fehlern in der Bestimmung der Teilchengröße nach Zsigmondy führen. Es wurde bereits S. 51 erwähnt, daß man in einem System um so mehr Teilchen sehen kann, je intensiver die Beleuchtung ist. Aus diesem Grunde vergleicht man zweckmäßig nur Messungen, die bei der gleichen Beleuchtung gemacht worden sind, miteinander. Evtl. kann man auch von der Korrekturformel Reisigs Gebrauch machen, die den Einfluß der Beleuchtungsintensität auf das Ergebnis der Auszählung der Teilchen kompensiert. Wegen der näheren Einzelheiten der Formel ist die Originalliteratur einzusehen. Der schon erwähnte häufige Fehler, daß die leuchtende Fläche eines Teilchens umgekehrt proportional der Lichtintensität gesetzt ist, ist auch in der Reisigschen Formel enthalten und muß eliminiert werden.

Zusammenfassend ist über die quantitative ultramikroskopische Dispersoidanalyse nach der Methode von Siedentopf und Zsigmondy zu sagen, daß bei ihrer Anwendung außerordentliche Skepsis in der Beurteilung der Ergebnisse geboten ist, da die zahlreichen Fehlerquellen das Ergebnis leicht um viele hundert Prozent zu fälschen vermögen. In der Hand des Geübten vermag sie bei geeigneten Systemen, die von vornherein in günstiger Konzentration vorliegen, gute Werte zu liefern, wie die Untersuchungen von Zsigmondy[2]), Wintgen[3]), Reisig[4]), Odén[5]), Wiegner[6]) u. a. zeigen; letzterer berechnete, daß unter günstigen Bedingungen (Ablesung durch mehrere Beobachter zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Teilen der Lösung; sehr große Zahl von Beobachtungen; statistische Ermittlung der Fehlerbreite; günstigste Beleuchtung) die Genauigkeit auf 10—20% zu schätzen ist.

---

[1]) W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 339 (1900).
[2]) R. Zsigmondy, Phys. Zeitschr. **44**, 975 (1913).
[3]) R. Wintgen und Ehringhaus, Zeitschr. f. phys. Chemie **104**, 301 (1923).
[4]) J. Reisig, Diss. (Erlangen 1908).
[5]) S. Odén, Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 79 (1912).
[6]) G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. **2**, 213 (1910).

Technische Messungen stellte u. a. Alexander[1]) an Tonsubstanzen mit Erfolg an.

Betreffs der Möglichkeit, amikronische Systeme nach „Vergoldung“ ultramikroskopisch zu untersuchen, siehe § 5 (S. 29 ff.).

§ 8. Die Tyndallometrie.

1. Die qualitative Tyndalloskopie.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß in einem scharf begrenzten Lichtbündel gegen einen dunklen Hintergrund eine Unzahl feiner Staubteilchen in einem verdunkelten Raum sichtbar werden, die bei allgemeiner diffuser Beleuchtung nicht sichtbar sind. Dieses „Sonnenstäubchenphänomen“ lehrt, daß die seitliche Belichtung eines dispersen Systems vor einem dunklen Hintergrund mit Vorteil dann anwendbar ist, wenn es sich um die Sichtbarmachung feiner Teilchen handelt. Man erblickt außer den einzelnen „Sonnenstäubchen“ einen diffusen Lichtkegel, dessen Existenz auf noch feinere Teilchen zurückgeht, die man einzeln nicht mehr sehen kann, die aber in ihrer Gesamtheit Licht in einer sichtbaren Intensität abbeugen. Diese Erscheinung benutzte bereits Faraday[2]), um zu beweisen, daß die Dispersitätsverhältnisse in Goldsolen, die bei gewöhnlicher Betrachtung völlig klar erscheinen, andere sind als in sog. echten, das heißt molekulardispersen Lösungen. Der Botaniker Tyndall[3]) baute diese Methode, die der Erkennung feinster Trübungen dient, weiter aus; nach ihm wird die Erscheinung Tyndallkegel genannt. Über das Tyndallphänomen sind außerordentlich zahlreiche Beobachtungen gemacht worden. Von älteren Arbeiten siehe z. B. Faraday (l. c.) über Goldsole, Prange[4]) über Silbersole, Picton und Linder[5]) über Sulfidsole, Bredig[6]) über Elektrokolloide usw.

Aus den mathematischen Ableitungen, die im nächsten Abschnitt wiedergegeben sind, geht hervor, daß die typischen kolloiden Systeme, im Gegensatz zu den molekulardispersen, die Erscheinung des Tyndallkegels zeigen. Man kann also zur qualitativen Dispersoidanalyse die Tyndalloskopie benutzen, wenn es sich um die Beantwortung der Frage handelt, ob ein System kolloid oder molekulardispers ist. Es sei zunächst angegeben, welche Schlüsse aus einem positiven Tyndallversuch und welche aus einem negativen zu ziehen sind.

---

[1]) J. Alexander, Journ. Amer. Ceramik. Soc. **3**, 612 (1912); zit. nach E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, Heft 4 (1924).

[2]) M. Faraday, Philos. Magaz. (4) **14**, 514 (1857).

[3]) J. Tyndall, Proc. R. Soc. London **17**, 223 (1869).

[4]) R. Prange, Rec. trav. chim. Pays-Bas **9**, 123 (1890).

[5]) H. Picton und E. Linder, Journ. Chem. Soc. **61**, 137 und 148 (1892).

[6]) G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 951 (1898).

Hauptsächlich interessiert es, die untere Dispersitätsgrenze kennenzulernen, unterhalb derer die Lösungen keinen Tyndallkegel mehr zeigen. Hierbei ergibt sich, daß bis zu Teilchengrößen von etwa 3 $\mu\mu$ Tyndalltrübungen beobachtet werden können, auch in Systemen, die man a priori als molekulardispers ansprechen möchte, z. B. in konzentrierten Rohrzuckerlösungen, bei denen aber auch festgestellt worden ist, daß durch Assoziation die Molekularkomplexe tatsächlich kolloiden Durchmesser erreichen. Auch Stärkelösungen, deren Dispersitätsgrad zu 5 $\mu\mu$ berechnet worden ist, zeigen einen Tyndallkegel.

In iso- oder eukolloiden Systemen ist die Tyndalloskopie oft die einzige Methode zur Dispersoidanalyse. Man versteht hierunter bekanntlich solche Systeme, in denen die disperse Phase infolge ihrer Molekülgröße bereits kolloide Dimensionen hat, von denen also „echte" Lösungen nicht hergestellt werden können[1]). Besonders wenn Dispersionsmittel und disperse Phase sich nur durch den Grad der Iso- oder Polymerie unterscheiden, wie z. B. bei Systemen Styrol-Metastyrol, Formaldehyd-Paraldehyd, Kautschuk-Isoperen usw., ist allein die Tyndalloskopie mit Erfolg dispersoidanalytisch anzuwenden.

Wie empfindlich die Tyndalloskopie ist, zeigte Spring[2]), der in angeblich molekulardispersen Lösungen der Salze von Aluminium, Eisen, Chrom, Blei und Quecksilber Tyndallkegel feststellte; es ist anzunehmen, daß die hydrolytischen Spaltprodukte in einer Teilchengröße bis zu kolloiden Dimensionen auftreten, was verständlich wird, da sie durch weiteres Verdünnen ja zum grobdispersen Ausfallen zu bringen sind und nach der Wo. Ostwaldschen Theorie (s. § 3) jeder Niederschlag, der sich aus molekulardispersen Systemen bildet, die kolloide Zerteilung durchlaufen muß.

Nach den Untersuchungen von Lord Rayleigh[3]) und Planck[4]) würden auch Teilchen von molekularen Dimensionen, ja, unendlich kleine Teilchen eine optische Diskontinuität ergeben, falls die Wellenlänge des den Tyndallkegel erzeugenden Lichts entsprechend klein wäre. So wird man die angeführte Grenze nach unten verlegen können, wenn man, wie Wo. Ostwald vorgeschlagen hat, ultraviolettes Licht verwendet. Ja, man kann noch weitergehen und, ebenfalls nach Wo. Ostwald, Röntgen-Tyndallkegel herstellen; ceteris paribus hat man in den Debye-Scherrer- und Laue-Diagrammen diese Erscheinung zu erblicken; Arbeiten von Friedrich[5]) ergaben auch an nicht kristallisierten Substanzen, wie Wachs, Paraffin, Kanadabalsam usw., Beugungserscheinungen, die im Gegensatz zu

---

[1]) In diesen Fällen läßt sich der Gegensatz kolloiddispers-molekulardispers nicht aufrechterhalten.

[2]) W. Spring, Bull. Acad. Roy. Belge (3) **35**, 300 (1899).

[3]) Lord Rayleigh, Philos. Magaz. (5) **47**, 375 (1899).

[4]) M. W. Planck, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., 740 (Berlin 1904).

[5]) W. Friedrich, Physik. Zeitschr. **14**, 317 (1913).

den durch die Raumgitter der Kristalle geordneten Interferenzen eine ungeordnete Beugung zeigten. — Wie aus diesen Ausführungen hervorgeht, ist die Sichtbarkeitsgrenze des Tyndallkegels eine Funktion der Wellenlänge des ihn erzeugenden Lichtes; für die Zwecke der qualitativen Dispersoidanalyse, die mit dem gewöhnlichen Licht einer Bogen- oder Nernstlampe arbeitet, liegt die Grenze etwa bei 3 $\mu\mu$, also dicht an der willkürlich angenommenen Grenze zwischen kolloiden und molekularen Systemen.

Außerordentlich wichtig ist es in jedem Fall, in dem man das Tyndallphänomen zur qualitativen Dispersoidanalyse benutzt, genau zu erwägen, ob der Tyndallkegel auch tatsächlich von der dispersen Phase stammt, die man beurteilen will. Es kommt sehr häufig vor, daß es Verunreinigungen sind, die das Licht abbeugen. Gröbere Verunreinigungen sieht man dadurch, daß einzelne helle Punkte in dem diffusen Kegel aufleuchten; feinere kann man nicht von dem eigentlichen dispersen Stoff unterscheiden. Diese Verunreinigungen können von vonherein im System enthalten sein, dann sind sie selbstverständlich nicht zu vermeiden; sie können aber z. B. durch Verdünnen des Systems, das untersucht werden soll, hineinkommen. Im § 7 ist über die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, optisch leeres Wasser herzustellen, berichtet worden (S. 69); aus diesem Grunde soll man die Tyndalloskopie möglichst mit von vornherein sehr wenig konzentrierten Systemen anstellen.

„Von Wichtigkeit ist weiterhin die scharfe Unterscheidung des Tyndallkegels vom Fluoreszenzkegel. Bekanntlich lassen viele feste und flüssige Systeme, z. B. Uranglas und verdünnte Eosinlösung, ebenfalls ein hindurchgeschicktes Lichtbündel aufleuchten, ohne daß die Systeme übermolekulare Dispersitätswerte zu besitzen brauchen. Dieses Fluoreszenzlicht läßt sich nun auf mehrfache Weise von dem Tyndall-Licht unterscheiden[1]). Zunächst ist das Fluoreszenzlicht regelmäßig gefärbt; findet sich ein weißer (oder bläulichweißer) Lichtkegel, so handelt es sich sicher nicht um Fluoreszenz, sondern um Tyndall-Licht. Allerdings ist auch ein zweifelsfreier Tyndallkegel nicht selten farbig, so daß dieser Unterschied nur in ausgewählten Fällen zur Charakterisierung ausreicht. Sodann ist es eine Eigentümlichkeit der Fluoreszenz, einfallende Strahlen kürzerer Wellenlänge in solche von größerer umzuwandeln, sehr selten umgekehrt (Stokes Gesetz). Beleuchtet man also mit einfarbigem Licht, so nimmt ein Tyndallkegel die Farbe des beleuchtenden Lichtes an, ein Fluoreszenzkegel dagegen eine davon verschiedene. Benutzt man nur kurzwellige Strahlen zur Beleuchtung (violett, ultraviolett), so verschwindet der

---

[1]) Siehe insbesondere G. Stokes, Phil. Trans. Roy. Soc. **143**, II, 463 (1852); **143**, III 385 (1853); Ann. d. Phys. **4**, 177 (1854), sowie W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 1, 153, 233 (1899), zit. nach Wo. Ostwald, Licht und Farbe, S. 99 (Dresden 1924).

Tyndallkegel mehr oder weniger, nicht jedoch der Fluoreszenzkegel. Umgekehrt verschwindet meist der Fluoreszenzkegel, wenn man die kurzwelligen Strahlen durch eine Gelbscheibe, Pikrinsäure usw. von der Beleuchtung ausschaltet, während ein Tyndallkegel hierdurch nur gelblich gefärbt wird. Schaltet man schließlich vor das Gefäß ein Lichtfilter und vor das Auge ein zweites, dem ersteren genau komplementäres, so verschwindet der Tyndallkegel, während er im Fluoreszenzlicht erhalten bleibt. Endlich gibt es noch ein drittes Mittel im Polarisationsapparat (Nicol); das von Dispersoiden seitlich ausgestrahlte Trübungs- oder Tyndall-Licht ist zum größten Teil polarisiert, im Gegensatz zu dem unpolarisierten Fluoreszenzlicht. Schaltet man also einen Nicol ein, so verschwindet das Tyndall-Licht zweimal bei einer vollständigen Umdrehung[1]) desselben, während bei reiner Fluoreszenz das Licht unabhängig von der Stellung des Analysators erhalten bleibt. Allerdings kommt es nun sehr häufig vor, daß ein System sowohl Fluoreszenz als auch Tyndall-Licht zeigt. Solche Systeme sind z. B. Lykopodiumsamen in Wasser (Stokes), Tannin in Essigsäure (Spring), konzentriertere wäßrige Lösungen von Magdalarot, Fluoreszein usw. in neutralem Medium (nach eigenen Beobachtungen). Durch Bestimmung des bei maximaler Dunkelheit im Nicol eintretenden Lichtverlustes, welchem der Anteil des Fluoreszenzlichtes im Kegel entspricht, lassen sich diese beiden Erscheinungen auch quantitativ voneinander sondern." (Wo. Ostwald[2]).)

Endlich ist zu erwägen, wann bei kolloiden Systemen kein Tyndallkegel auftritt, in welchen Fällen also die Tyndalloskopie nicht zur qualitativen Dispersoidanalyse benutzt werden kann. Mangelnde Beleuchtungsverhältnisse ergeben negative Resultate; über das Erfordernis, starkes Bogenlicht, wenn möglich Sonnenlicht, zu verwenden, sind keine weiteren Worte zu verlieren; die Intensität des abgebeugten Lichtes nimmt mit der sechsten Potenz des Teilchendurchmessers ab. „Gibt also ein Dispersoid von der Teilchengröße 1 gerade noch bei der angewandten Lichtintensität I einen erkennbaren Tyndallkegel, so muß bei Teilchengrößen von 0,1 die Belichtung ca. 1 Million mal stärker sein, um ebenfalls einen Tyndallkegel zu liefern[3])."

Wichtiger ist ein anderer Punkt; wenn man in einem System keinen Tyndallkegel erzeugen kann, so kann das seine Ursache in der optischen Beschaffenheit der dispersen Phase, beziehungsweise des Dispersionsmittels haben. Es ist selbstverständlich eine optische Heterogenität zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel notwendig, wenn eine Abbeugung des Lichtes eintreten soll. Wie schon in § 7 hervorgehoben ist, wird man grob-

---

[1]) Im Original: „beim Drehen desselben".

[2]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 99f. (Dresden 1924); siehe auch Ch. Kern, Zeitschr. f. wiss. Mikroskop. **43**, 305 (1926).

[3]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 98 (Dresden 1924).

disperses Glaspulver in Kanadabalsam mit gleichem Brechungsindex optisch nicht nachweisen können. Allerdings ist zu bemerken, daß die Unterschiede zwischen dem Brechungsindex der dispersen Phase und dem des Dispersionsmittels nicht so hohe Beträge annehmen müssen, wie sie zu fordern sind, wenn man einzelne Teilchen ultramikroskopisch erkennen will. Von vielen Systemen wird in der Literatur berichtet, daß sie im Ultramikroskop „einen diffusen Kegel" zeigen; dies sind derartige Fälle, in denen der Unterschied im Brechungsindex so gering ist, daß man nur das Tyndallphänomen erhält. Zu diesen gehören u. a. die Eiweißkörper, Stärke, Gelatine, Seifen usw., auch Metallhydroxydsole, die nach der Definition Fischers (siehe § 3) ebenfalls den Emulsionen zuzuzählen sind.

2. Die quantitative Tyndallometrie.

Schon im Jahre 1871 hat Lord Rayleigh gezeigt[1]), daß die Intensität eines Tyndallkegels in Abhängigkeit von dem Dispersitätsgrad des Systems, in dem er entsteht, gefunden wird. Die theoretische Ableitung seiner Formel hat Freundlich[2]) besonders instruktiv wiedergegeben, der schreibt: „Die zahlenmäßige Abhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichts von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge des auffallenden Lichts läßt sich mit Strutt durch Dimensionsüberlegungen ableiten. Sie ist recht einfach und anschaulich in der elastischen Theorie des Lichts, die man unbedenklich anwenden kann, da er gezeigt hat, daß man auch von der elektromagnetischen Lichttheorie aus zu den gleichen Formeln kommt. Betrachtet man eine Schwingung im Abstand x von einem störenden Teilchen, dessen Volumen v ist, und bezeichnet man mit i das Verhältnis der Amplitude des zerstreuten Lichts zu der des auffallenden, so kann i von folgenden Größen abhängen: einmal von x und v, dann von der Lichtgeschwindigkeit c, der Wellenlänge λ und den hypothetischen Dichten d und d' des ungestörten und gestörten Äthers. Von diesen ist c die einzige Größe, die von der Zeit abhängt. Da i von der Zeit unabhängig ist, kann c im Ausdruck für i nicht vorkommen. d und d' sind die einzigen Größen, in denen die Dimension einer Masse auftritt; da i als Verhältniszahl von der Masse unabhängig ist, kann d und d' nur als Verhältnis im Ausdruck für i vorkommen. Bezüglich der übrigbleibenden Größen ist die einfachste Annahme die, daß die Störung mit der Größe der Teilchen wächst, mit der Größe des Abstandes abnimmt, also

$$i = f\left(\frac{v}{x}\right).$$

---

[1]) Lord Rayleigh, Philos. Magaz. (4) **37**, 384 (1869); **4**, 107, 274, 447 (1871); (5) **12**, 81 (1881); **47**, 375 (1899).

[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie 2. Aufl., S. 520 (Leipzig 1922).

Um i dimensionslos zu machen, muß im Nenner noch das Quadrat einer Länge hinzutreten; da die einzige noch nicht berücksichtigte Größe die Wellenlänge λ ist, gelangt man schließlich zum Ausdruck

$$i = f\left(\frac{v}{\lambda^2 x}\right).$$

Die Intensität des Lichts ist nun dem Quadrat der Amplitude proportional; es ergibt sich somit

$$J = \varphi\left(\frac{v^2}{\lambda^4 x^2}\right).$$

„Es ist also die Intensität des zerstreuten Lichts dem Quadrate der Teilchengröße direkt, der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Die kleinen Wellenlängen sind demgemäß stark bevorzugt, wodurch sich die blaue Farbe des seitlich zerstreuten Lichts erklärt. Im durchfallenden Licht ist eine solche kolloide Lösung mit nicht absorbierenden Teilchen gelbrötlich, weil das durchtretende Licht durch die seitliche Zerstreuung einen erheblichen Teil der kurzwelligen Strahlen verloren hat. Die gelbrötliche Farbe solcher Sole, wie die des Mastix[1]), des Schwefels[2]) u. a., rührt ausschließlich vom Tyndallphänomen her.

„Die vollständige Formel, zu der Rayleigh gelangte[3]), lautet:

$$J = \frac{9 \nu \pi^2 v^2 A^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2 n^2}\right)^2 \sin^2 \alpha .$$

„Hier sind J die Intensität des abgebeugten Lichts, A die Amplitude des auffallenden Lichts, n und n_1 die Brechungskoeffizienten von Dispersionsmittel und Teilchen, ν die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen, α der Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des polarisierten auffallenden Lichts und der Richtung des abgebeugten Strahles, v^2 das mittlere Quadrat des Volumens der Teilchen v; x und λ haben die schon erwähnte Bedeutung. Die Intensität in der Hauptrichtung senkrecht zur Bahn des ursprünglichen Lichts ist:

$$J_0 = \frac{9 \nu \pi^2 v^2 A^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2 n^2}\right)$$

und die gesamte abgebeugte Strahlungsenergie:

$$\mathfrak{H} = \frac{24 \nu \pi^3 v^2 A^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2 n^2}\right)^2 .\text{“}$$

[1]) Siehe z. B. Abney und Festing, Proc. Roy. Soc. London **40**, 378 (1886); Lampa, Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **100**, IIa, 730 (1891).

[2]) Keen und Porter, Proc. Roy. Soc. London **89**, A, 370 (1914).

[3]) Lord Rayleigh, Philos. Magaz. (5) **47**, 377 (1899).

So weit Freundlich. Aus dieser Darstellung sieht man, daß die Teilchengröße ein maßgebender Faktor in den Formeln ist; die weiteren Faktoren, die in ihnen enthalten sind, lassen sich leicht experimentell feststellen oder sind für bestimmte Systeme von vornherein bekannt. Man muß sich zum Verständnis der dispersoidanalytischen Tyndallometrie über diese Ableitung im klaren sein; dann allerdings wird man, besonders bei Reihenversuchen, eine einfachere Formel verwenden. Diese lautet:

$$J = \frac{\nu \cdot v^2}{\lambda^4} \cdot K,$$

worin die Buchstaben die oben angegebene Bedeutung haben; K ist die Proportionalitätskonstante.

Diese Gleichung, wie überhaupt das Rayleighsche Gesetz, hat nur dann Gültigkeit, wenn der Teilchendurchmesser im Vergleich zur Wellenlänge des abgebeugten Lichts klein ist. Bei grobdispersen Solen ist die abgebeugte Lichtmenge geringer, als nach dem Rayleighschen Gesetz zu erwarten wäre. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Gesetzes nimmt also die Intensität des abgebeugten Lichts mit zunehmender Verteilung einer gegebenen Gewichtsmenge ab, sie erreicht ihr Minimum im molekulardispersen Gebiet. Wie Bechhold und Hebler[1]) hervorhoben, ergibt sich andererseits für den Trübungsgrad von grobdispersen Verteilungen, deren Teilchendurchmesser also im Verhältnis zur Wellenlänge des angewandten Lichts groß ist, daß dort die Trübung mit zunehmender Zerteilung wächst. „Notwendigerweise müssen die beiden Kurvenäste irgendwo zusammentreffen und ein Maximum des Trübungswertes ergeben, indem man bei fortschreitender Zerkleinerung einmal in den Geltungsbereich des Rayleighschen Gesetzes gelangt, wo also die Trübung mit zunehmender Dispersität nicht mehr zu-, sondern abnimmt.“

Schon vorher hatte Mecklenburg[2]) mittels seines Tyndallmeters die Gültigkeit des Rayleighschen Gesetzes durch die Untersuchung von Schwefelsolen bestätigen können; diese erstreckte sich auf Systeme mit einer Teilchengröße unter 100 $\mu\mu$ Durchmesser.

Bechhold und Hebler[3]) fanden etwa die gleiche Gültigkeitsgrenze für gefärbte Sole (Silbersole), deren Dispersitätsgrad ultramikroskopisch nach Zsigmondy (s. S. 63) bestimmt war.

Die Abhängigkeit des Nephelometereffektes von der Teilchengröße leiteten Bechhold und Hebler[4]) für das Gebiet, in dem das Rayleigh-

---

[1]) H. Bechhold und F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **31**, 72 (1922).
[2]) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. **14**, 172 (1914); **15**, 149 (1915); **16**, 97 (1916).
[3]) H. Bechhold und F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **31**, 8 (1922).
[4]) H. Bechhold und F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **31**, 72 (1922).

sche Gesetz gültig ist, folgendermaßen ab: „Falls das Rayleighsche Gesetz gilt, müssen sich — ceteris paribus — die abgebeugten Lichtmengen verhalten wie die Quadrate der Teilchenvolumina. Setzt man nun die Kantenlänge eines würfelförmig gedachten Teilchens $= d$, so beträgt sein Volumen $v_1 = d^3$ und die abgebeugte Lichtmenge $J = d^6$ Einheiten. Ein Würfel von der Kantenlänge $d\tau$ hat das Volumen $v_2 = d^3\tau^3$ und die von diesem Würfel abgebeugte Menge Licht beträgt $J_1 = d^6\tau^6$ Einheiten. Nun nehmen aber τ^3 Würfel der Kantenlänge d das Volumen $d^3\tau^3$ ein; die von ihnen abgebeugte Lichtmenge beträgt somit $J_2 = d^6\tau^3$ Einheiten. Es verhalten sich somit in den betrachteten Systemen die abgebeugten Lichtmengen

$$J_1 : J_2 = d^6\tau^6 : d^6\tau^3 = \tau^3 .$$

„Nun sind die Nephelometerablesungen (a_1 und a_2) den abgebeugten Lichtmengen umgekehrt proportional. Somit verhält sich:

$$a_1 : a_2 = J_2 : J_1 = \frac{1}{\tau^3} .$$

Für beliebige Konzentrationen ergibt sich weiterhin

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{1}{\tau^3} ,$$

weil der Nephelometereffekt den vorhandenen Gewichtseinheiten umgekehrt proportional ist.

„Der Nephelometereffekt ist also — für den Gültigkeitsbereich des Rayleighschen Gesetzes — unter Voraussetzung gleicher Trübungssubstanz und gleicher Lichtqualität und -intensität der Beleuchtungsquelle, dem Zerteilungsverhältnis direkt, den Gewichtseinheiten umgekehrt proportional.

„Für das Zerteilungsverhältnis für gleiche Gewichtsmengen disperser Phase von verschiedener Dispersität in der Volumeneinheit folgt

$$\tau^3 = \frac{a_2}{a_1}; \qquad \tau = \sqrt[3]{\frac{a_2}{a_1}} .$$

„Diese Beziehungen gestatten aus dem Nephelometereffekt einen quantitativen Rückschluß auf das Zerteilungsverhältnis der dispersen Phase der betrachteten Systeme und die Messung des absoluten Teilchendurchmessers, falls derselbe von nur einem der verglichenen Sole bekannt ist.

„Die Richtigkeit dieser Ableitungen konnte gelegentlich des nephelometrischen Vergleichs von Kollargollösungen bestätigt werden. Beide

Lösungen enthielten 1 Millimol $Ag/1\ L$. Der Nephelometereffekt betrug $a_1 : a_2 = 10 : 12{,}5$. Daraus ergibt sich für

$$\tau = \sqrt[3]{\frac{12{,}5}{10}} = 1{,}077.$$

„In denselben Lösungen wurde die Teilchengröße durch Auszählen im Ultramikroskop bestimmt und zu 44,85 $\mu\mu$ und 42,27 $\mu\mu$ gefunden, woraus sich $\tau = 1{,}062$ berechnet. Der nephelometrisch gefundene Wert des Verhältnisses der Teilchendurchmesser stimmt also sehr gut mit dem ultramikroskopisch festgestellten überein. Schließlich ergibt sich ohne weiteres, daß Sole gleicher Trübung und gleicher Konzentration, die den gleichen Nephelometereffekt zeigen, gleiche Teilchenvolumen haben."

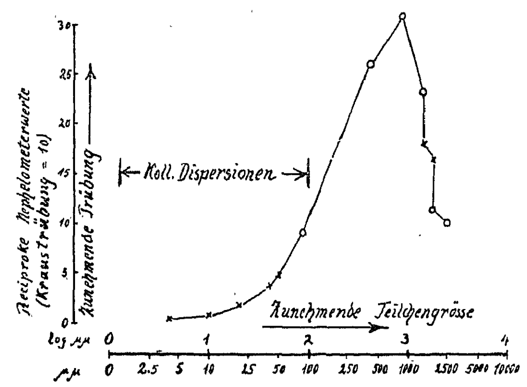


Fig. 23. Trübungsstärke und Dispersitätsgrad von Bariumsulfatsolen (nach Werten von H. Bechhold und F. Hebler).

Ordinate: Trübung (in reziproken Nephelometerwerten)
Abszisse: Dispersitätsgrad.

Die ○-Werte entsprechen einer 1 millimolaren, die ×-Werte einer 3,5 millimolaren Lösung.

Eine sehr ausführliche theoretische Darlegung der allgemeinen Nephelometrie wurde von M. Lednický angegeben[1]); die Ausführungen beziehen sich hauptsächlich auf den Kleinmannschen Apparat (s. u.); trotzdem sie hauptsächlich die Anwendung der Tyndallometrie zur quantitativen chemischen Analyse zum Inhalt haben, können sie auf die tyndallometrische Dispersoidanalyse sinngemäß übertragen werden.

Bechhold und Hebler[2]) haben nun an isodispersen $BaSO_4$-Solen, die nach v. Weimarn[3]) hergestellt waren, festzustellen versucht, bei welcher Teilchengröße die Überschneidung der beiden Kurven erfolgt, mit anderen Worten, bis zu welchem Dispersitätsgrad das Rayleighsche Gesetz gültig ist. Die Werte Bechholds und Heblers hat der Verfasser graphisch dargestellt (Fig. 23). Die Werte hat Bechhold zum Teil an Solen mit einem $BaSO_4$-Gehalt von 1 Millimol im Liter (durch ○ dargestellt), zum Teil an Solen mit 3,5 Millimol $BaSO_4$ im Liter (×) gewonnen; sie ordnen sich gut in einer Kurve an, die bei einer Teilchengröße von etwa

[1]) M. Lednický, Koll.-Zeitschr. **32**, 12, (1922).
[2]) H. Bechhold und F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **31**, 73 (1922).
[3]) P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. **28**, 3 (1921).

800 $\mu\mu$ ihr Maximum erreicht und dann scharf abknickt. Aus der Kurve geht unter anderem hervor, daß zu einer bestimmten Intensität des Tyndallkegels immer zwei Werte des Dispersitätsgrades gehören; der reziproke Nephelometerwert 18 kann zum Beispiel zu einem System mit 0,25 μ Teilchengröße und zu einem mit 1,8 μ Teilchengröße gehören. Bechhold und Hebler teilen noch ein anderes Beispiel hierfür mit: Die nephelometrischen Werte für zwei Bariumsulfatsole verhielten sich wie 10,92 : 10,00; die ultramikroskopische Auszählung lieferte die Werte 92 $\mu\mu$ und 2500 $\mu\mu$. Zu der Ordinate 10 gehört also je ein Wert auf beiden Ästen der Kurve. Wie man aus dem unruhigen Verlauf des absteigenden Astes der Kurve in Fig. 23, der dem grobdispersen Gebiet angehört, ersehen kann, ist die Anwendung der Tyndallometrie in diesem Gebiete unzweckmäßig.

Eine sehr ausführliche theoretische Behandlung der Opaleszenzstrahlung publizierte ferner Buchwald[1]).

3. Die Apparaturen.

Wenn es sich zunächst nicht um die Bestimmung der absoluten Werte, sondern um die Vergleichung zweier Tyndallkegel handelt, kann man nach Wo. Ostwald[2]) auf photographischem Wege die Variation eines Lichtkegels bestimmen „durch verschieden intensive Schwärzung der Platte (bei gleicher Belichtungsdauer, gleichem Abstand usw.), durch Ver-

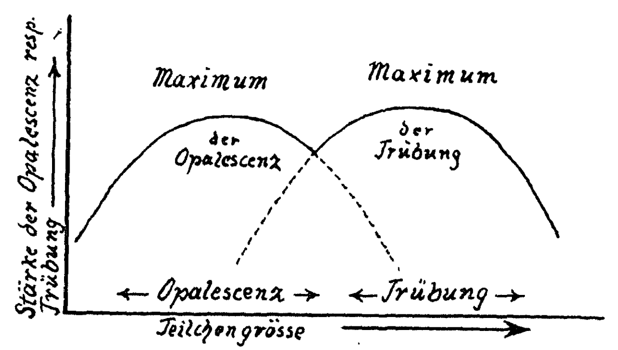


Fig. 24. Opaleszenz und Trübung (Schema nach Wo. Ostwald).
Ordinate: Intensität der Opaleszenz bzw. Trübung. Abszisse: Dispersitätsgrad.

gleich mit irgendeiner der gebräuchlichen ‚Schwärzungsskalen' oder mit einem ‚Graukeil'". Man kann die Platten auch ausphotometrieren. Der Vorteil dieser Methoden gegenüber den im folgenden zu beschreibenden liegt in der größeren Objektivität der Messung. Bei der photographischen Aufnahme ist zu beachten, daß man eine Stelle des Tyndallkegels photo-

[1]) E. Buchwald, Ann. d. Phys. (4) 52, 775 (1917).
[2]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 98 (Dresden 1924).

graphieren muß, an der die Wände der Küvette, die die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, keine Lichterscheinungen (durch Reflexion usw.) verursachen. Über diese Methode siehe z. B. auch Kangro[1]).

Zur Messung des Dispersitätsgrades mittels der Tyndallometrie können die Apparate benutzt werden, die der Trübungsmessung dienen, also die sog. Nephelometer. Es ist an dieser Stelle nicht möglich, sämtliche zu diesem Zweck konstruierten Apparate anzuführen; es seien deshalb nur die Apparate erwähnt, mittels derer bereits Dispersitätsgradbestimmungen gemacht und veröffentlicht worden sind, nämlich die Apparate von Keesom, Steubing, Wilke und Handowsky, Mecklenburg, Kleinmann, v. Hahn.

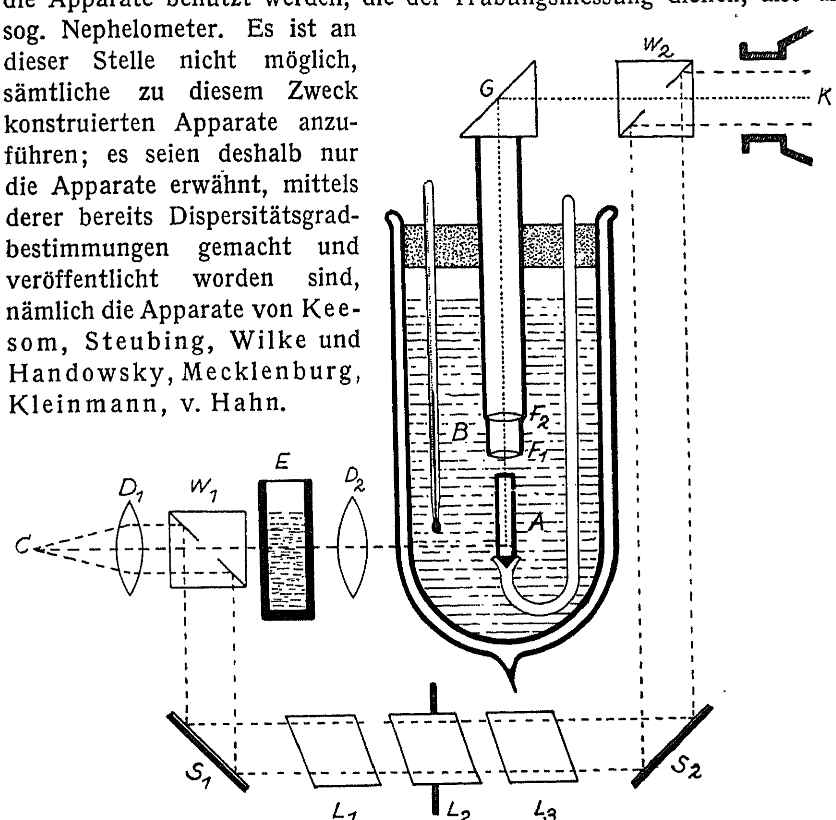


Fig. 25. Das Nephelometer von W. Steubing und W. H. Keesom (Schema). Erklärung im Text.

Zu sehr genauer Messung befähigt die Apparatur, die Keesom[2]) gemeinsam mit Kamerlingh-Onnes benutzt hat, um die Opaleszenz, die nach Wo. Ostwald als Vorstufe der Trübung anzusehen ist (s. Fig. 24), in der Höhe des kritischen Zustandes bei einem einkomponentigen Stoff (Äthylen) zu messen. Die Fig. 25 zeigt das Schema der Apparatur, bei der die zu messende Flüssigkeit in dem kleinen Gefäß *A* enthalten ist, das sich in einem Thermostaten *B* befindet. Das von der Nernstlampe *C* aus-

[1]) W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 257 (1914).
[2]) W. H. Keesom, Ann. d. Phys. (4) **35**, 591 (1911); siehe auch W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **26**, 329 (1908); Diss. (Greifswald 1908).

gehende Licht passiert die Linse D_1 und wird durch den Lummer-Brodhunschen Würfel W_1 geteilt: Ein Teil passiert das Wärmefilter E und die Linse D_2 und erzeugt in der Flüssigkeit im Gefäß A einen Tyndallkegel. Dessen Licht gelangt durch die Linsen F_1 und F_2 auf das total reflektierende Prisma G, das den Strahl in das lichtstarke, Hilgersche Spektroskop K wirft. Ein anderer Teil des Lichts kann durch die Nicolschen Prismen L_1, L_2 und L_3 meßbar geschwächt werden; er gelangt durch ein Spiegelsystem (S_1 und S_2) und den Lummer-Brodhunschen Würfel W_2 ebenfalls in das Spektroskop, wo die beiden Strahlen miteinander verglichen werden. Diese Apparatur gestattet im Gegensatz zu den im folgenden zu beschreibenden die Messung in einzelnen getrennten Spektralgebieten.

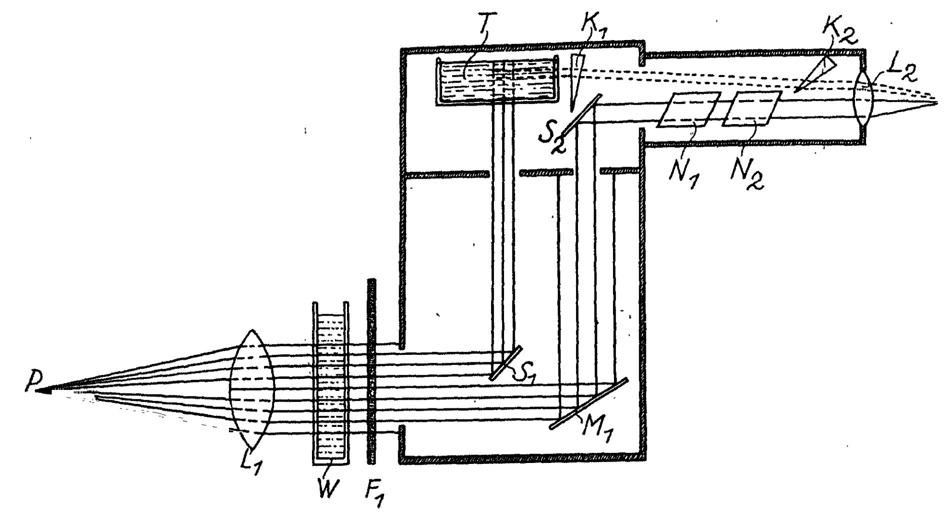


Fig. 26. Das Nephelometer von E. Wilke und H. Handowsky (Schema). Erklärung im Text.

Wie bei den Apparaten von Keesom und Steubing, beruht auch bei dem Apparat von Wilke und Handowsky[1]) die Messung auf einem Vergleich des einfallenden Lichts mit dem seitlich abgebeugten. Als Lichtquelle dient eine starke Projektionslampe. Der Trübungsmesser selbst ist in Fig. 26 schematisch wiedergegeben. Das von der Projektionslampe P kommende Licht wird durch die Linse L_1 annähernd parallel gemacht; es passiert dann das Wärmefilter W und das Lichtfilter F_1. Nun wird der Lichtstrahl geteilt; eine Hälfte wird von dem total reflektierenden Spiegel S_1 senkrecht nach oben in den Glastrog T geworfen, in dem sich das zu untersuchende System befindet. Die andere Hälfte des Lichts wird an der Mattplatte M_1 diffus nach oben reflektiert und wird weiter durch

[1]) E. Wilke und H. Handowsky, Ann. d. Phys. (4) 42, 1146 (1913).

den Spiegel S_2 in die beiden Nicolschen Prismen N_1 und N_2 geworfen und gelangt durch die Linse L_2 in das Auge des Beobachters. Das aus dem Trog kommende Tyndall-Licht, dessen Strahlengang in der Figur punktiert gezeichnet ist, wird durch die beiden Keilprismen K_1 und K_2 ebenfalls in das Auge des Beobachters gebeugt. Mittels des Prismas K_2 kann man den Tyndall-Lichtstrahl dem Vergleichslichtstrahl, der die beiden Nicolschen Prismen passiert hat, nähern. Um verschieden dicke, leuchtende Schichten bekannter Abmessung zu erhalten, legt man unter den Trog T Blenden bekannter Größe ein. — Als Lichtfilter benutzen Wilke und Handowsky Kobaltglas und Rubinglas.

Auf ganz ähnlichem Prinzip beruht das „Tyndallmeter", das Mecklenburg[1]) beschrieben hat. Die ganz schematisch gehaltene Fig. 27 zeigt einen Vertikaldurchschnitt durch den Apparat.

„Das von der Lichtquelle S ausgehende Licht wird durch einen Kondensor K auf die Blendenöffnung B 1 konzentriert, wobei es wesentlich ist, daß die ganze Blendenöffnung von der Lichtquelle vollkommen gleichmäßig beleuchtet wird. (So waren z. B. die mit einer kleinen Mikroskopierbogenlampe ausgeführten Messungen nicht zuverlässig, weil die verschiedenen Teile des kleinen Kraters verschiedene Helligkeit besaßen und infolgedessen ihr Bild die Blendenöffnung nicht gleichmäßig beleuchtete.) Von der Blendenöffnung B 1 geht das Licht zu einer Linse L 1, durch die es parallel gemacht wird. Von dem so entstehenden Bündel paralleler Strahlen wird die obere Hälfte durch eine im Winkel von 45° gegen die Achse des Strahles geneigte Gipsplatte G abgefangen und diffus reflektiert. Ein Teil des diffus reflektierten Lichtes passiert eine aus einem System beliebig auswechselbarer Rauchglasplatten und drei Nicols $N1$, $N2$ und $N3$ bestehende Schwächungsvorrichtung, wird von einem total reflektierenden Prisma P in einem Winkel von 90° reflektiert, gelangt dann zu einem Lummer-Brodhunschen Würfel LB, dessen mittleren Teil es beleuchtet, und schließlich durch die Linse $L3$ und das Okular 0 in das Auge des Beobachters. Durch Einschaltung oder Entfernung von Rauchglasplatten, sowie durch Drehung des mittleren Nicols um einen an einer Kreisskala ablesbaren Winkel kann dieses Licht in beliebigem und genau bekanntem Maße geschwächt werden. Bei den Messungen wird es soweit geschwächt, daß seine Intensität gleich der ebenfalls in dem Lummer-Brodhunschen Würfel LB zur Beobachtung gelangenden Intensität des Tyndallstreifens ist.

„Der Tyndallstreifen wird von der unteren Hälfte des von der Linse $L1$ ausgehenden und nach dem Durchgang durch eine gegen andere Blenden von beliebigem Querschnitt auswechselbare Blende $B2$ von 10 × 10 mm Querschnitt in den Trog tretenden Bündels paralleler Strahlen erzeugt. Das von dem Tyndallstreifen ausgehende Licht geht durch die Linse $L2$ ebenfalls zum Photometerwürfel LB und wird an dessen Silberschicht in

1) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 14, 172 (1914).

einem Winkel von 90° durch die Linse $L3$ und das Okular 0 zum Auge des Beobachters hin reflektiert. Vor dem Eintritt in den Trog kann das parallele

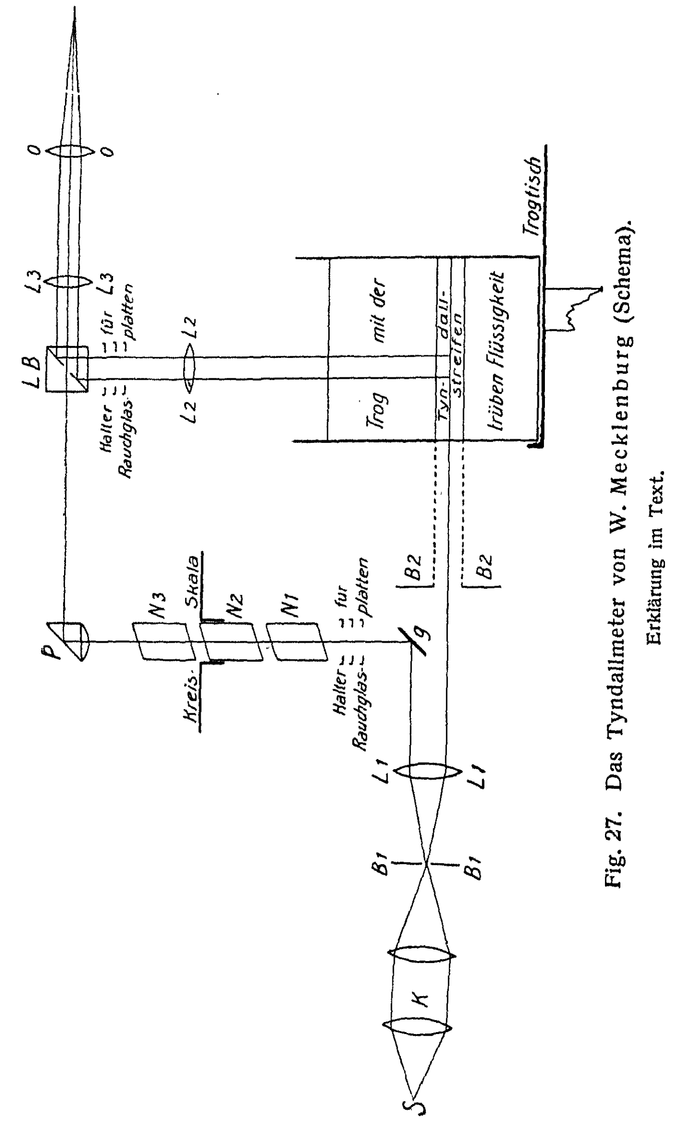


Fig. 27. Das Tyndallmeter von W. Mecklenburg (Schema).
Erklärung im Text.

Licht durch eine leicht einschaltbare Linse konvergent gemacht und die Spitze des Lichtkegels in die optische Achse der Linse $L2$ gebracht werden.

„Die beobachtete und gemessene Intensität des Tyndallstreifens hängt, da sowohl das den Streifen erzeugende als auch das von ihm ausgehende Licht durch Absorption in der Flüssigkeit geschwächt wird, je nach der Trübheit

und der Farbe der Lösung, in mehr oder minder hohem Maße von der Stelle B des Troges (Fig. 28) ab, an der die Messung vorgenommen wird. Um von dieser Unsicherheit, die sehr erhebliche Beträge annehmen kann, frei zu werden, ist es erforderlich, einerseits bei konstanter Helligkeit des erzeugenden Lichtes, das heißt bei konstanter Entfernung $AB = 1$, von der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes in den Trog, in verschiedenen Höhen $CB = h$ unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit, andererseits bei konstanter Schwächung des Tyndall-Lichtes, das heißt in konstanter Höhe h, in verschiedenen Entfernungen l Messungen anzustellen. Daher wurde der Trogtisch nach zwei Richtungen, nämlich einerseits in der Richtung von links nach rechts für variable Entfernungen l, andererseits in vertikaler Richtung für variable Entfernungen h verschiebbar gemacht und Vorsorge getroffen, daß der Betrag der Verschiebung an zwei außerhalb des den ganzen Apparat einschließenden Schutzkastens angebrachten Skalen abgelesen werden kann."

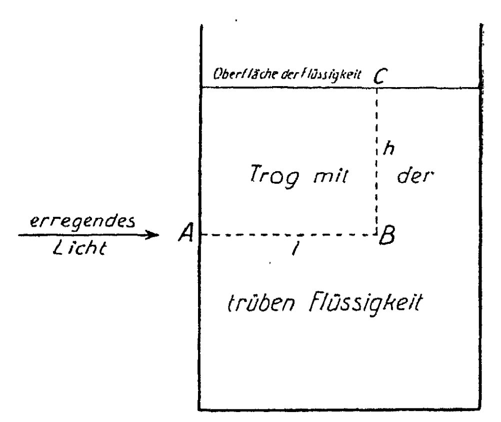


Fig. 28. Schema des Strahlenganges im Trog eines Tyndallometers.
Erklärung im Text.

Aus diesen Darlegungen Mecklenburgs ersieht man, daß es bei allen tyndallometrischen Apparaten von Wichtigkeit ist, daß man an einer genau definierten Stelle des Kegels mißt. Für die Berechnung der absoluten Teilchengröße aus dem Rayleighschen Gesetz muß man das Verhältnis des abgebeugten zum eintretenden Licht kennen; selbstverständlich erhält man falsche Werte, wenn man den Wert eines durch die längere Flüssigkeitsschicht geschwächten abgebeugten Lichtes in die Gleichung einsetzt. Über die Abhängigkeit der Intensität des Tyndallstreifens von verschiedenen Entfernungen l von der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes in den Trog und verschiedenen Entfernungen h der oberen Fläche des Tyndallstreifens von der Oberfläche der Flüssigkeit gibt die Tabelle 11 Auskunft, die der Arbeit Mecklenburgs (l. c.) entnommen ist.

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, ist die Schwächung der Intensität, die in willkürlichen Einheiten angegeben ist, schon bei relativ gering verändertem Weg des erregenden oder abgebeugten Lichtes durch das zu untersuchende System (kolloide Zinnsäure 0,1 molar) sehr erheblich. Da der in die Rayleighsche Formel einzusetzende Betrag des abgebeugten Lichtes überhaupt nicht durch nachträgliche Schwächung vermindert sein darf, extrapoliert Mecklenburg die gemessenen Werte auf $h = 0$ und $l = 0$. Die Tabelle 12 zeigt, wie der Quotient aus der extrapolierten Inten-

sität des Tyndallkegels und der Konzentration des untersuchten Soles auf ±9% konstant ist.

Tabelle 11.

Die Intensität des Tyndall-Lichtes an verschiedenen Stellen des Kegels (nach W. Mecklenburg).

h = mm	0,5	2,5	4,5	7,5	12,5	22,5	32,5	43,5
l = mm								
2,6	97,8	92,05	81,5	68,7	53,2	30,85	17,4	9,5
5,6	104,0	95,8	87,05	74,5	57,6	31,9	17,9	10,5
8,6	98,8	93,55	89,4	78,0	58,8	32,9	18,7	10,8
13,6	78,9	75,4	75,0	67,9	54,55	31,9	18,0	10,6
18,6	58,4	57,7	55,9	51,2	42,5	26,1	16,2	9,7
23,6	43,7	43,1	39,8	39,6	34,1	22,2	14,8	9,7
28,6	31,4	30,95	30,8	29,6	25,7	19,95	13,55	9,9

Tabelle 12.

Extrapolierte Tyndall-Intensität und Konzentration (nach W. Mecklenburg).

Relative Konzentration der Lösung %	Extrapolierte Helligkeit des Tyndallstreifens	Helligkeit des Tyndallstreifens dividiert durch die Konzentration der Lösung.
100	147	1,47
50	78,5	1,57
20	29,8	1,49
10	14,2	1,42
1	1,66	1,66
		Mittel 1,52 ± 9%

Die zuletzt besprochene Apparatur stellt eine Weiterentwicklung des „Tyndallometers" (der oben beschriebene wird von Mecklenburg Tyndallometer genannt!), das Mecklenburg früher beschrieben hat[1]). Da sich diese einfache Apparatur mit den gewöhnlichen Mitteln des Laboratoriums zusammenstellen läßt, sei sie etwas näher besprochen. Fig. 29 zeigt das Schema der Versuchsanordnung.

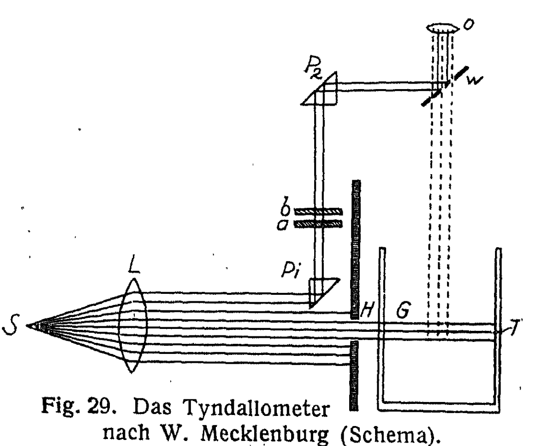


Fig. 29. Das Tyndallometer nach W. Mecklenburg (Schema). Erklärung im Text.

„Das von einer Nernstlampe S ausgehende und

[1]) W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 239 (1912).

durch eine Sammellinse L parallel gemachte Lichtbündel wird in seinem oberen Teil durch ein total reflektierendes Prisma P_1 nach oben geworfen, passiert ein sogleich näher zu beschreibendes Schwächungssystem a, b und wird dann durch ein zweites total reflektierendes Prisma P_2 zu einem Lummer-Brodhunschen Photometerwürfel W geworfen, um von diesem durch das Okular 0 in das Auge des Beobachters zu gelangen. Die untere Hälfte des von S ausgesandten Lichtbündels geht durch eine 1 qcm große Blende H in das mit der kolloiden Lösung bis zu einer bestimmten Marke gefüllte Gefäß G. Das von dem Tyndallkegel T ausgehende Licht dringt durch Photometerwürfel W und Okular 0 ebenfalls ins Auge des Beobachters.

„Die Messung beruht nun darauf, daß das auf dem Wege $P_1 — a —$ $— b — P_2 — W$ wandernde Normal- oder Vergleichslicht durch zwei Lichtfilter a und b so weit geschwächt wird, bis eine Intensität gleich derjenigen des Tyndallkegels geworden ist. Die Intensität des Tyndallkegels wird also als Bruchteil der den Kegel erzeugenden Lichtintensität gemessen.

„Die Lichtfilter wurden in einfachster Weise 1. durch eine Serie von übereinandergelegten und zu einem zwölfstufigen Gitter vereinigten Blättern von Pergamentpapier und 2. und 3. durch zwei photographische Schwärzungsgitter hergestellt, die bei Belichtung zweckmäßig zerschnittener photographischer Platten durch das Pergamentpapierfilter hindurch erhalten waren. Von den drei Filtern absorbierte bei weitem am stärksten das Pergamentfilter; wesentlich schwächer war das Absorptionsvermögen des ersten und noch viel schwächer das des zweiten photographischen Filters.“

Es ist kein Zweifel, daß man brauchbare Vergleichswerte bei einer Dispersoidanalyse mit Hilfe des Tyndallometers wohl erhalten kann; offenbar würde die Anwendung anderer Lichtfilter, als es gerade das in seiner optischen Durchlässigkeit stark schwankende Pergamentpapier ist, noch genauere Resultate erwarten lassen.

Auf einem anderen Prinzip, das darauf zurückgeht, daß durch meßbare Variation der Dicke des Tyndallkegels „dessen Intensität bestimmt wird, beruht das Kleinmannsche Nephelometer[1]), das in letzter Zeit wiederholt zu dispersoidanalytischen Messungen benutzt worden ist. Die Hauptteile des Apparates[2]) gibt die Fig. 30a und b schematisch wieder. Hierin sind a_1 und a_2 kleine Reagenzgläschen von 8 cm Länge und 1,4 cm innere Weite, die aus tadellosem schlierenfreien Glase hergestellt sein sollen. Dieselben werden von vorn in Fig. 30a senkrecht zur Zeichenebene beleuchtet und die entstehenden Tyndallkegel von oben beobachtet. Zu diesem Zweck geht das Beugungslicht zuerst durch zwei massive Glaszylinder (b_1 und b_2), die völlig gleich hintereinander aus demselben Stück der Glasmasse geschnitten sind. Dieselben sind bis auf die Grund- und

[1]) H. Kleinmann, Biochem. Zeitschr. 99, 130 (1919).
[2]) Zu beziehen durch die Firma Schmidt & Haensch in Berlin.

Deckfläche mattiert und tauchen in die Flüssigkeit des Reagenzglases ein. Sie dienen vor allem dem Zweck, den Fehler, der durch Beobachtung der Oberfläche entsteht, zu vermeiden.

Das Licht aus dem Gefäß a_1 gelangt durch ein Prisma d auf den Lummer-Brodhunschen Würfel f, dasjenige des Gefäßes a_2 hingegen direkt in denselben, nachdem es einen kleinen Glaswürfel e, der die Lichtadsorption des Prismas ausgleicht, passiert hat.

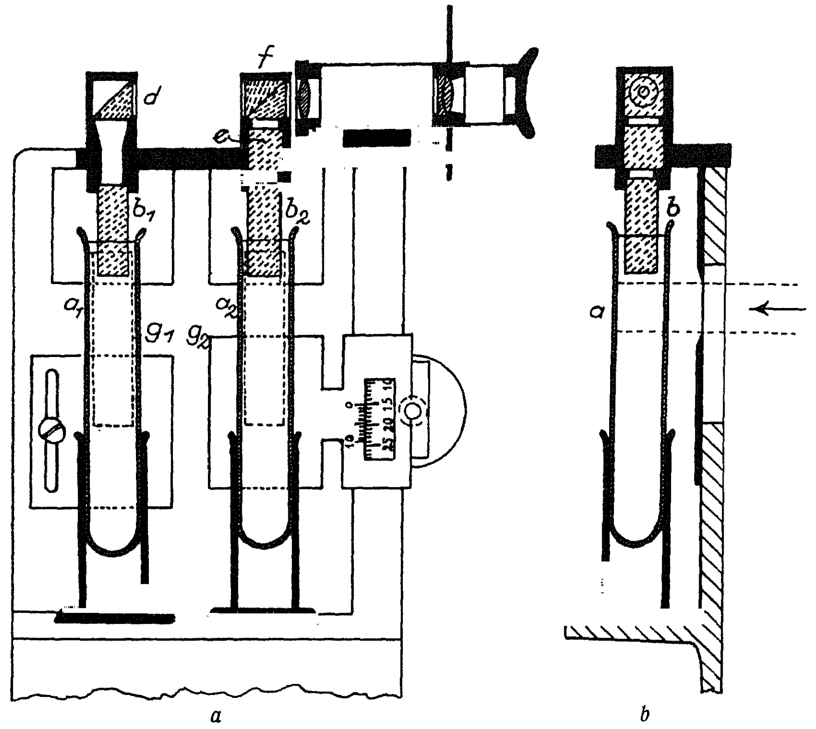


Fig. 30. Das Nephelometer H. Kleinmanns.
a Vorderansicht, *b* Seitenansicht. Erklärung im Text.

Die Höhen der Tyndallkegel können beliebig meßbar geändert werden, indem durch bewegliche Metallplatten g_1 und g_2 die Länge der Fenster, die in die den Apparat frontal deckende Metallplatte geschnitten sind, beliebig geändert werden.

Die Stellung dieser Metallplatten kann mit Hilfe eines Schlittens, der mit Trieb auf einer Zahnstange gleitet, beliebig geändert werden; sie wird an einem Maßstab mit Nonius abgelesen.

Zur Beleuchtung des Apparates dient eine 50kerzige Osrambirne, die senkrecht in einer Entfernung von zirka $^3/_4$ m vor dem Apparate in gleicher Höhe wie die Fenster aufgestellt wird.

Eine Messung wird nach Kleinmann folgendermaßen ausgeführt:

„Da mit Hilfe eines Drehtisches und genauer Messung festgestellt wurde, daß, wenn die Beleuchtungsquelle parallel und symmetrisch zu den beleuchteten Zylindern liegt, das Gleichgewicht des Apparates ein vollkommenes ist, das heißt, daß der Apparat, wenn beide Zylinder mit der gleichen trüben Lösung gefüllt sind, rechts und links nach Einstellung auf gleiche Helligkeit, die gleiche Ablesung aufweist und diese auch bestehen bleibt, wenn Gefäß a_1 mit a_2 vertauscht wird — was zur Elimination von Fehlern durch Unreinheiten des Glases usw. stets notwendig —, so wurde dies Verhalten von mir zur Einstellung des Apparates gegen die Lichtquelle benutzt.

„Lichtquelle und Fenster werden in möglichst parallele, gleich hohe und symmetrische Stellung gebracht, die Reagenzgläser mit derselben Lösung gefüllt, rechtes und linkes Fenster gleichgestellt und durch vorsichtiges Rücken des Apparates und der Lichtquelle gleiche Helligkeit im Gesichtsfeld erzielt. Sodann werden a_1 und a_2 miteinander vertauscht und, falls das Gesichtsfeld unverändert bleibt, die Stellung des Apparates und der Beleuchtungsquelle auf dem Tisch markiert.

„Nunmehr ist der Apparat zum Arbeiten fertig.

„Die Gefäße werden in die Metallhülsen heruntergedrückt und mitsamt diesen aus der Schiene herausgenommen. Sodann werden sie mit einem Leder sehr sorgfältig von außen geputzt. Sie innen zu reinigen und auszutrocknen, empfiehlt sich nur nach Abschluß der gesamten Arbeit. Durch Reinigung mit Bürsten und Tüchern bleiben stets kleine Fäserchen in ihnen zurück. Es ist daher ratsam, sie mit der zu untersuchenden Lösung nur gründlich auszuspülen. Mit der Lösung gefüllt, werden sie wieder in die Schienen gebracht, worauf die Gläser hochgezogen werden, bis der kompakte Glaszylinder in sie eintaucht. Sehr sorgsam ist auf dessen Reinhaltung zu achten, da Verunreinigungen leicht zu einer Veränderung des kolloiden Zustandes der Lösung führen, was häufig an der beim Glaszylinder beginnenden Ausflockung der Lösung beobachtet werden konnte. Auch muß darauf geachtet werden, daß beim Eintauchen der kompakten Zylinder in die Lösung keine Luftblasen unter dieselben geraten oder bei einer evtl. Erwärmung der Lösung im Zimmer sich unter ihnen festsetzen.

„Nach Festlegung der Stellung des einen Fensters wird das andere durch den Trieb eingestellt, was außerordentlich genau erfolgen kann.

„Unumgänglich notwendig ist, das Auge einige Zeit, 5—10 Minuten, sich an die Dunkelheit adaptieren zu lassen. Aber auch während Reihenuntersuchungen ist es ratsam, das Auge pausierend im Dunkeln ausruhen zu lassen, da durch Schwankungen der Empfindlichkeit desselben Schwankungen in den Messungen hervorgerufen werden können. Zur Vermeidung dieser Fehler ist es zu empfehlen, jede Einstellung mehrere Male, zirka zehnmal, vorzunehmen — was schnell und leicht ausführbar — und

den Durchschnitt der Ablesungen zu gebrauchen. Auf diese Weise schaltet man ziemlich sicher den subjektiven Fehler aus der Beobachtung aus.

„Unbedingt notwendig aber ist, wie noch einmal betont werden soll, den Apparat, wenn seine Stellung zur Beleuchtungsquelle auch festgelegt ist, vor seinem Gebrauch durch Einfüllen gleicher Lösung in beide Zylinder auf Fehlerlosigkeit der Aufstellung und des Arbeitens zu prüfen[1]).“

Den beschriebenen Apparaten haftet allen ein gemeinsamer Nachteil an, nämlich, daß man ein größeres Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit benötigt; die Füllung des Kleinmannschen Apparates erfordert z. B. 9 ccm. In sehr vielen Fällen, besonders bei der biologischen Dispersoidanalyse, kommt es aber darauf an, in Mengen von 1 ccm und weniger die Teilchengröße nephelometrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kann man den Trübungsmesser v. Hahns verwenden; der Apparat, der eine Vereinfachung des Tyndallphotometers von Sekera[2]) darstellt, wobei gerade die Möglichkeit der Anwendung kleiner Solmengen der Hauptunterschied des v. Hahnschen Apparates ist (Fig. 31), besteht aus einem 1 m langen, 15 cm breiten Kasten *a*, in dem der Schlitten *b* durch Schnur *c* und Trieb *d* bewegt werden kann. Dieser Schlitten trägt zwei rechtwinklig zueinander stehende Spiegel e_1 und e_2; diese reflektieren das von der Lichtquelle *f* kommende Licht, das durch den Tubus *g* eintritt, so, daß es durch das Fenster *h* austritt, wobei es die Küvette *i* und eine Mattglasscheibe *k* passiert. Ein anderer Teil des Lichtes tritt durch das Fenster *l* in die Küvette *m*, in der sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Der in ihr erzeugte Tyndallkegel

Fig. 31. Der Trübungsmesser F.-V. v. Hahns.

Der Apparat ist von oben gesehen gezeichnet. Weitere Erklärungen im Text.

[1]) An der Erprobung des Apparates hatte Herr Dr. med. Schierge, Leipzig erheblichen Anteil; auch an dieser Stelle möchte der Verfasser Herrn Schierge für seine Bemühungen herzlichst danken; der Apparat wird durch die Firma Janke & Kunkel, Köln in den Handel gebracht.

[2]) F. Sekera, Koll.-Zeitschr. **28**, 172 (1921).

wird durch das Fenster *n* beobachtet. Der Vergleich des direkten mit dem Tyndall-Licht geschieht so, daß man die Weglänge des direkten Lichtes durch Verschieben des Spiegelschlittens ändert; dessen jeweilige Stellung liest man durch den Spiegel *o* an dem Dorn *r* und der Skala *q* ab. Als Lichtquelle dient eine 10 Volt-Glühlampe mit punktförmigen Glühfaden. — Zu der Abbildung sei bemerkt, daß in der praktischen Ausführung die zu vergleichenden Lichtflächen *k* und *n* dicht nebeneinanderliegen.

In der Rayleighschen Formel ist die vierte Potenz der Wellenlänge enthalten; folglich muß jeder Fehler in der Angabe von λ außerordentlich groß werden. Wenn man z. B. das Licht einer Bogenlampe benutzt, wird man oft im Zweifel sein, welchen Wert für λ man in die Gleichung einsetzen soll. Aus diesem Grunde ist von verschiedenen Seiten die Tyndallometrie mittels einfarbigen Lichtes vorgeschlagen worden, wohl zuerst von Mecklenburg[1]). Es ist durchaus zu fordern, sowohl für theoretische Untersuchungen als auch für dispersoidanalytische Messungen monochromatisches Licht zu benutzen, wenn es sich darum handelt, aus der Trübungsstärke absolute Werte zu erhalten[2]).

4. Die Messungsergebnisse.

Mit Hilfe des Nephelometers hat Kleinmann Chlorsilbersole untersucht; z. B. konnte er das v. Weimarnsche Gesetz, wonach große Geschwindigkeit der Solbildung höher disperse Sole liefert als niedrige Geschwindigkeit, mit Hilfe dieser Methode bestätigen; er untersuchte ferner die Altersveränderung der Sole, allerdings nur den Einfluß relativ kurzer Zeiteinwirkungen. Die Arbeit Kleinmanns ist insofern zu beanstanden, als sie von der irrigen Voraussetzung ausgeht, daß man die Variabilität der Teilchengröße ausschalten kann, wenn man die verschiedenen Konzentrationen des Silberchloridsoles nicht durch Fällung des AgCl, sondern durch Verdünnung einer gegebenen Suspension herstellt. Wie an anderer Stelle (S. 27) ausgeführt, tritt gerade beim Verdünnen leicht eine Änderung des Dispersitätsgrades ein.

Mecklenburg untersuchte mit dieser Methode kolloide Zinnsäure. Er fand z. B., daß aus derselben festen Zinnsäure durch Peptisieren gleichkonzentrierte Lösungen von sehr verschiedenen Tyndallometerwerten erhalten werden können, also von sehr verschiedener Teilchengröße (da die anderen Variablen des Rayleighschen Gesetzes konstant gehalten sind); die hierbei unmittelbar nach der Herstellung der Lösung gemessene Tyndallintensität ist um so kleiner, je größer die Peptisierungsdauer ist[3]).

---

[1]) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. **15**, 149 (1914).

[2]) Nach den Ausführungen Mecklenburgs sind die monochromatischen Lichtfilter der Firma R. Fuers in Berlin-Steglitz zu diesem Zweck besonders geeignet.

[3]) W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 5, 244 (1912).

Interessante Untersuchungen über die Eiweißkörper veröffentlichte Kabelík[1]. Er arbeitete mit dem Kleinmannschen Nephelometer und erhielt wichtige Aufschlüsse über die Änderung des Dispersitätsgrades der Albumine und Globuline[2].

Sehr instruktiv sind die dispersoidanalytischen tyndallometrischen Messungen an Schwefelsolen, die Mecklenburg (l. c.) ausgeführt hat. Er benutzte isodisperse Schwefelsole, die Odén nach dem bekannten Fraktionierverfahren hergestellt hatte.

In Tabelle 13 sind einige Werte wiedergegeben. Es handelt sich um neun verschieden disperse Sole, deren Dispersitätsgrad Odén bei den Solen 1—4 aus osmotischen und Diffusionsmessungen, bei den Solen 5—9 nach dem Zsigmondyschen Verfahren durch Auszählen im Ultramikroskop bestimmt hat. Wie man aus der Tabelle ersieht, ist für die Sole 1—4 die Übereinstimmung recht gut. Zu der tyndallometrischen Messung ist zu sagen, daß man aus den Messungen allein die absolute Teilchengröße nicht bestimmen kann, denn den absoluten Wert der Konstante K der Rayleighschen Gleichung kennt man nicht. „Wohl aber kann man, wenn man zwei gleichkonzentrierte Lösungen des gleichen Stoffes in dem gleichen Dispersionsmittel vergleicht, die sich nur durch die Teilchengröße unterscheiden, das Verhältnis der Durchmesser berechnen, da in diesem Falle die Konstante K den gleichen Wert hat: Die Teilchengröße im zweiten System sei d_2, die im ersten System d_1. Dann ist $d_2 = d_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{(J \cdot \lambda^4)_2}{(J \cdot \lambda^4)_1}}$." In der Tabelle 13 ist nun für das Sol 1 der von Odén bestimmte Teilchendurchmesser 5 $\mu\mu$ übernommen worden, und nach ihm sind die Teilchengrößen der Sole 2—9 berechnet worden. — Sehr deutlich tritt in der Tabelle zutage, daß die tyndallometrischen Werte für die Sole 5—9 durchaus keine gute Übereinstimmung mit den von Odén bestimmten zeigen. Mecklenburg ist der richtigen Ansicht, daß man zunächst nicht anzunehmen braucht, daß man mit Systemen von zirka 100 $\mu\mu$ die Gültigkeitsgrenze des Rayleighschen Gesetzes schon überschritten habe, sondern daß sich die mangelnde Übereinstimmung ebensogut dadurch erklären läßt, daß die Teilchengröße in den Solen 5—9 mittels der Zsigmondyschen Methode ausgeführt worden ist, deren Gefahren in § 7 ausführlich diskutiert sind. Nach Bechhold und Hebler[3] (s. Fig. 23 auf S. 79) liegt die Gültigkeitsgrenze bei 800 $\mu\mu$ Teilchengröße.

Wenn man bei diesen Solen die tyndallometrische Messung in den obersten Schichten vornimmt, liegt ferner die Möglichkeit vor, daß sich das System durch Sedimentation verändert; besonders bei den zeitraubenden Messungen muß man aber stets auf $h = 0$ und $l = 0$ extrapolieren können.

---

[1] J. Kabelík, Koll.-Zeitschr. **37**, 274 (1925).
[2] In dieser Arbeit ist auch die tschechische Literatur über Tyndallometer zusammengestellt.
[3] H. Bechhold und F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **31**, 73 (1922).

Tabelle 13.

Die tyndallometrische Dispersoidanalyse von Schwefelsolen (nach W. Mecklenburg).

Präparat Nr.	Konzentr. %	Wellenlänge des Lichtes $\mu\mu$	$J_{e=o}$	J_{corr}	$J_{corr} \cdot \lambda^4$	Durchmesser der Teilchen nach Odén	Durchmesser der Teilchen tyndallometrisch
1	1	574	50	50	$5{,}43 \cdot 10^{12}$	$d = 5\ \mu\mu$	
	1	566	60	60	6,16		
	1	532	72	72	5,77		
				Mittel	$5{,}79 \cdot 10^{12}$		
2	1	631	490	490	$7{,}77 \cdot 10^{13}$		
	1	574	880	880	9,55		
	1	532	1080	1080	8,65	$2d$	$2{,}47d$
				Mittel	$8{,}70 \cdot 10^{13}$	$= 10\ \mu\mu$	$= 12{,}35\ \mu\mu$
3	0,2	631	600	3000	$4{,}75 \cdot 10^{14}$		
	0,002	574	12	6000	6,51		
	0,02	566	125	6250	6,41	$4d$	$4{,}61d$
				Mittel	$5{,}68 \cdot 10^{14}$	$= 20\ \mu\mu$	$= 23{,}05\ \mu\mu$
4	0,05	631	370	7400	$1{,}17 \cdot 10^{15}$		
	0,0005	574	6,8	13600	1,48		
	0,05	532	740	14800	1,19	$6d$	$6{,}05d$
				Mittel	$1{,}28 \cdot 10^{15}$	$= 30\ \mu\mu$	$= 30{,}25\ \mu\mu$
5	0,02	631	1800	90000	$1{,}43 \cdot 10^{16}$		
	0,001	574	2900	145000	1,58		
	0,00002	574	2,9	145000	1,58	$8{,}4d$	$13{,}7d$
				Mittel	$1{,}48 \cdot 10^{16}$	$= 42\ \mu\mu$	$= 68{,}5\ \mu\mu$
6	0,005	631	590	118000	$1{,}87 \cdot 10^{16}$		
	0,005	574	900	180000	1,95		
	0,005	532	1070	214000	1,71	$18{,}6d$	$14{,}7d$
				Mittel	$1{,}83 \cdot 10^{16}$	$= 93\ \mu\mu$	$= 73{,}5\ \mu\mu$
7	0,0025	631	250	100000	$1{,}58 \cdot 10^{16}$		
	0,0025	566	340	136000	1,40		
	0,0025	532	420	168000	1,35	$27d$	$14{,}67d$
				Mittel	$1{,}47 \cdot 10^{16}$	$= 135\ \mu\mu$	$= 73{,}37\ \mu\mu$
8	0,002	631	340	170000	$2{,}69 \cdot 10^{16}$		
	0,002	574	380	190000	2,06		
	0,002	532	440	220000	1,76	$49{,}2d$	$15{,}52d$
				Mittel	$2{,}16 \cdot 10^{16}$	$= 246\ \mu\mu$	$= 77{,}60\ \mu\mu$
9	0,01	532	4400	440000	$3{,}53 \cdot 10^{16}$		
	0,0025	631	715	286000	4,53		
	0,0025	566	900	360000	3,69	$108d$	$19{,}54\ d$
				Mittel	$4{,}32 \cdot 10^{16}$	$= 840\ \mu\mu$	$= 97{,}70\ \mu\mu$

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die Methode besonders bei hydratisierten Emulsoiden verwenden läßt, bei denen die meisten anderen Methoden versagen. Ihr Wirkungsbereich ist etwa das der kolloiden Zerteilung und der Grenzsysteme nach dem grobdispersen Gebiet zu, also bei Teilchendurchmessern von zirka 5 $\mu\mu$ bis 500 $\mu\mu$ kann man die Methoden verwenden; ihr mittlerer Fehler beträgt, genaue Messungen vorausgesetzt, etwa 8—10%.

§ 9. Trübung, Farbe und Dispersitätsgrad.

1. Trübung und Dispersitätsgrad.

Nahe mit den tyndallometrischen Methoden verwandt, jedoch von ihnen grundsätzlich verschieden sind die Arbeitsweisen, die gestatten, die Trübung im durchfallenden Licht zu messen und hieraus den Dispersitätsgrad zu berechnen. Wenn es sich in den §§ 7 und 8 um Messungsarten handelte, denen die Eigentümlichkeit gemeinsam war, daß die Beobachtungsrichtung auf dem Beleuchtungsstrahl senkrecht stand, schließt sich dieser Paragraph wieder an § 6 an, der von der mikroskopischen Dispersoidanalyse handelte. Offenbar kann man bei Durchsicht durch ein disperses System evtl. einzelne Teilchen sehen (s. § 6), man kann aber auch die allgemeine Trübung, die Farbe und die Intensität der Färbung wahrnehmen bzw. messen.

Als Apparaturen für die Messung der Trübung im durchfallenden Licht kommen die verschiedensten Systeme in Betracht. Nach Wo. Ostwald[1]) kann man an „einem Lichtbündel, das durch ein Dispersoid geht, folgende fünf Anteile unterscheiden: 1. den durch Absorption verschluckten Anteil, 2. den durch seitliche Brechung (Refraktion), 3. den durch Spiegelung (Reflexion) nach den verschiedensten Richtungen, 4. den durch Beugung (Diffraktion) seitlich abgebeugten und 5. den durch das Dispersoid hindurchgegangenen Teil des Lichts". Er definiert die Trübungsstärke „als proportional demjenigen Bruchteil (oder dem Prozentsatz) der durch ein Dispersoid geschickten Lichtmenge, welcher, durch die disperse Phase seitlich gebrochen, reflektiert und (namentlich bei hochdispersen Systemen) abgebeugt wird. Man kann also offenbar zwei Wege der Messung einschlagen; man kann entweder den abgebeugten, reflektierten und gebrochenen Anteil des Lichts messen, oder man kann den Restbetrag des Lichts nach seinem Durchgang durch das System messen." Der erstgenannte Weg ist in § 8 besprochen; die Bestimmungen der einzelnen, das Licht abbeugenden Faktoren zu dispersoidanalytischen Zwecken wird in § 10 erörtert werden. Hier sollen nur die Methoden erörtert werden, bei denen die Messung in der Richtung des beleuchtenden Lichts durchgeführt wird. Es kommen als

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 6 (Dresden 1924).

Apparaturen zunächst alle Kolorimeter in Frage; als Standard benutzt man in den Apparaten, die auf der Vergleichung zweier Flüssigkeiten beruhen, entweder Mattglasscheiben bzw. ganze Sätze von derartigen Platten, die man über oder unter die Küvette, die sonst die Vergleichsflüssigkeit trägt und nun mit dem Dispersionsmittel des zu untersuchenden Systems zu füllen ist, einschiebt, oder man benutzt als Vergleichslösung wäßrige Milch, die nach Mänz[1]) eine sehr gleichmäßige Absorption aller Wellenlängen zeigt. Benutzt wurde Milch z. B. auch von Young[2]) als Vergleichsflüssigkeit zur Messung der Trübungsstärke von Äther im kolloiden Gebiet. Man nimmt durch Einschalten von Farbfiltern die Eigenfarbe der zu untersuchenden Systeme hinweg. In gleicher Weise erfolgt bei dem Farbmesser von v. Hahn (s. u.) die Messung des Graugehaltes (= Trübungsstärke) mittels der Wilhelm Ostwaldschen Farblehre; diese Methode liefert zahlenmäßige Angabe über den Prozentgehalt der Trübung eines gefärbten Systemes.

Nach Friedländer[3]) kann man die „Durchsichtigkeit" bestimmen, d. h. die Schichtdicke, durch die man z. B. eine Druckschrift noch lesen kann. Daß diese Meßmethode, die gleiche, mit der bei der englischen Eisenbahn die Nebelstärke gemessen wird, sich nicht durch besondere Genauigkeit auszeichnet, und die Feststellung der Grenzkonzentration von subjektiven Momenten erheblich abhängt, liegt auf der Hand.

Dem Zusammenhang zwischen Trübung und Dispersitätsgrad liegt die Berechnung Rayleighs zugrunde, der theoretisch ermittelt hat, daß die Helligkeit infolge von Beugung selbstleuchtender Teilchen bei Konstanz der Beleuchtungsquelle mit der 6. Potenz des Durchmessers abnimmt. Die Trübung, die reziproke Größe der Beugung, nimmt also um den millionenfachen Betrag zu, wenn die Teilchen auf den zehnfachen Durchmesser anwachsen. Man sieht daraus, daß für viele Zwecke die Trübungsmessung ein ausgezeichnetes und scharfes dispersoidanalytisches Hilfsmittel darstellt, trotzdem man eine Summe von Lichtschwächungen der verschiedensten Ätiologie gleichzeitig mißt.

Über die Grenzen des Anwendungsbereiches der Trübungsmessung zur Dispersoidanalyse ist zu sagen, daß nach Lobry de Bruyn[4]) Teilchen von 4—8 $\mu\mu$ noch Trübungseffekte geben; auf die gleiche Größenordnung kam v. Smoluchowski[5]), der aus molekularkinetischen Überlegungen schloß, daß Trübungserscheinungen erst auftreten können, wenn die disperse Phase ein Molekulargewicht über 10000 habe. Als obere Grenze des Anwendungsgebietes ist die Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit anzusehen, also 0,1 μ.

---

[1]) N. Mänz, Diss. (Marburg 1885).
[2]) F. B. Young, Philos. Magaz. (6) **20**, 793 (1910).
[3]) J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 385, 413 (1901).
[4]) Ca. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 236, 251 (1900).
[5]) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **25**, 205 (1908).

Entsprechend der angeführten Berechnung Rayleighs, ändert sich die Trübung bereits erheblich, wenn der Dispersitätsgrad nur um einen geringen Betrag variiert. Auf diese Weise kann man z. B. die Koagulation beobachten, die meist sofort nach der Herstellung von Suspensionen in ganz geringem Betrag auftritt und die mit anderen Methoden nicht meßbar ist. Die Tabelle 14 zeigt die Messungsergebnisse an frisch hergestellten Kolophoniumsuspensionen und die Veränderung der Trübungsstärke (als Ausdruck des Dispersitätsgrades) beim Altern.

Tabelle 14.

Die Zunahme der Lichtdurchlässigkeit und Trübungsstärke von Kolophoniumsuspensionen mit der Zeit (nach J. Friedländer).

Versuch I			Versuch II		
Alter	Lichtdurchlässigkeit	Trübungsstärke (nach Wo. Ostwald)	Alter	Lichtdurchlässigkeit	Trübungsstärke (nach Wo. Ostwald)
7 Min.	78,1	0,0128	10 Min.	81,2	0,0123
9 „	75,8	0,0132	45 „	77,5	0,0129
11 „	75,8	0,0132	1 Std. 30 Min.	74,6	0,0134
14 „	75,8	0,0132	17 Std.	64,9	0,0154
40 „	71,9	0,0139	41 „	63,7	0,0157
3 Std. 40 Min.	67,1	0,0149	45 „	58,1	0,0172
5 Std.	64,9	0,0154	48 „	58,1	0,0172
21 „	58,1	0,0172	66 „	56,8	0,0176
28 „	56,8	0,0176	73 „	56,8	0,0176

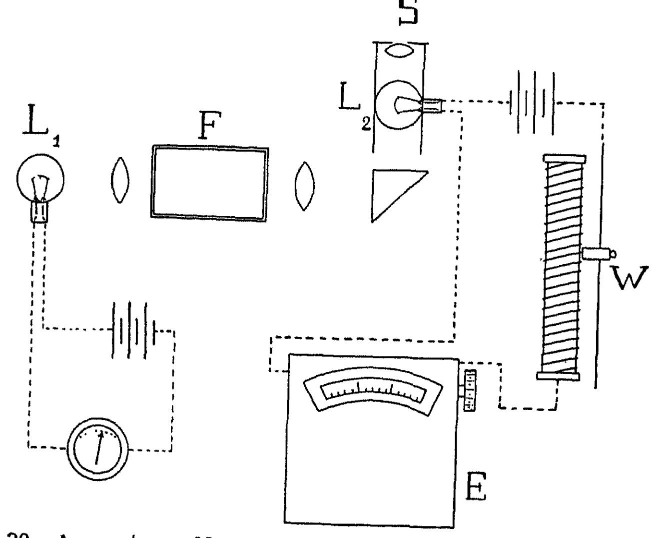


Fig. 32. Apparat zur Messung der Durchsichtigkeit von Flüssigkeiten (nach G. F. A. Stutz und A. H. Pfund).
Erklärung im Text.

Selbstverständlich liefert auch diese Methode der Teilchengrößenbestimmung aus der Trübung zunächst nur relative Werte, so daß die Eichung einer aufzustellenden Dispersitätskurve an einigen Punkten mittels einer Methode, die absolute Werte liefert, nötig ist.

Eine sehr einfache und genaue Methode zur Bestimmung der Teilchengröße von Pigmentfarben haben neuerdings Stutz und Pfund[1]) veröffentlicht. Die Fig. 32 gibt die Versuchsanordnung wieder. Verglichen wird die Intensität des Lichtes der Lampe L_1, das durch die in der Küvette F befindliche Suspension gegangen ist, mit der Lichtintensität der Lampe L_2, welche man mittels Widerstandes W variieren kann. Wenn die Glühfäden beider Lampen, die man nebeneinander im Okular S sieht, gleich hell erscheinen, wird die Stromstärke am Milliampèremeter E abgelesen. Eine etwaige Farbdifferenz beider Glühfädenbilder wird durch Farbfilter aufgehoben. Die beiden Lampen werden im Leerversuch vorher auf gleiche Lichtintensität eingestellt. Die Fig. 33 zeigt als Beispiel für die Meßart die Teilchengrößenbestimmung von Zinkoxydsuspensionen; bei einer gemessenen Differenz von 160 Milliampère (entsprechend 1 μ Teilchengrößenänderung) beträgt die Genauigkeit der Methode 2—3 Milliampère.

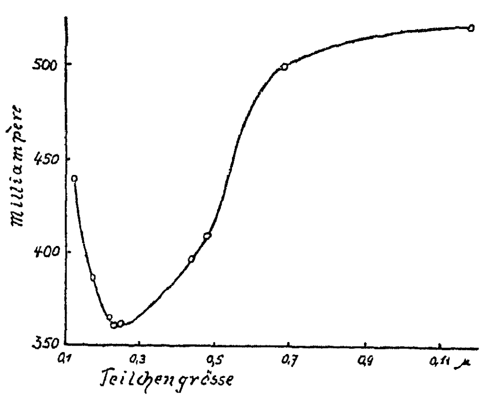


Fig. 33. Die Abhängigkeit der Durchsichtigkeit von Zinkoxydsuspensionen von ihrem Dispersitätsgrad (nach G. F. A. Stutz und A. H. Pfund).

Ordinate: Stromstärke, mit der die Vergleichslampe L_2 brennen muß, um die gleiche Helligkeit zu haben wie das Licht der Lampe L_1, das durch den Durchgang durch die Suspension geschwächt ist.
Abszisse: Dispersitätsgrad.

2. Allgemeines über die Farbe disperser Systeme.

Der genialen Beobachtungsgabe Faradays war es nicht entgangen, daß die dispersen Goldsysteme, die er herstellte, in bezug auf die Farbe besondere Eigentümlichkeiten aufwiesen; er fand nämlich, daß einer Teilchengrößenveränderung in diesen Solen eine Farbänderung parallel ging; mit zunehmender Vergröberung änderte sich die rote Farbe über Violett in Blau. Diese Beobachtung blieb lange Zeit unbeachtet, bis vor allem Wo. Ostwald die Untersuchungen in dieser Richtung wieder aufnahm und die bekannte „Farbe-Dispersitätsgrad-Regel" aufstellte, nach der sich das Absorptionsmaximum mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach den kürzeren Wellenlängen zu verschiebt.

[1]) G. F. A. Stutz und A. H. Pfund, Ind. and Engin. Chem. 19, 51 (1927).

Eine sehr bemerkenswerte Eigentümlichkeit der kolloiden Systeme ist die enorme Farbkraft bei geringen Konzentrationen. An anderer Stelle wurde gezeigt, daß manche physikalischen Eigenschaften der Stoffe ein Maximum im kolloiden Gebiet zeigen (z. B. die Trübung); dasselbe ist auch mit der Farbintensität der Fall, was z. B. für die technische Verwendung von Farbpulvern wichtig ist, da man mit einer gegebenen Farbstoffmenge die größte Fläche anstreichen kann, wenn die Pulver kolloide Dimensionen haben[1]). Umgekehrt kann diese Parallelität zwischen Dispersitätsgrad und Absorptionsstärke zu dispersoidanalytischen Messungen herangezogen werden, wobei das Miesche Gesetz (s. u.) als Grundlage dient.

Während sich diese Erörterungen auf die Durchsichtsfarben kolloider Systeme beziehen, kann man nach Wo. Ostwald[2]) auch die Aufsichtsfarbe in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad betrachten. Es ist bekanntlich eine Eigenschaft der kolloiden Systeme, daß sie bichroitisch sind, d. h. neben einer bestimmten Durchsichtsfarbe eine andere Aufsichtsfarbe zeigen. An Helianthinpulvern kann z. B. wahrgenommen werden, daß feindisperse sog. amorphe Pulver orangefarben sind, während grobe „kristalline" Pulver schwarz bzw. violett aussehen. [Dieser Farbunterschied veranlaßte Hantzsch, konstitutions-chemisch verschiedene Helianthine anzunehmen[3]), während vermutlich der wechselnde Dispersitätsgrad die Ursache der Farbänderung bedingt[4]). Ähnliche Verhältnisse liegen wahrscheinlich bei Quecksilbersulfid vor, das feindispers den roten Zinnober, gröber das schwarze Präparat darstellt[5]).] Da diese Art der Teilchengrößenbestimmung sehr ausbaufähig ist und deshalb besonders wichtig erscheint, weil sie eine der wenigen Meßarten darstellt, mittels derer man trockene Pulver dispersoid analysieren kann, seien die Methoden kurz angeführt, die Wo. Ostwald[6]) als brauchbar zur Bestimmung der Oberflächenfarbe gefunden hat: Man kann z. B. nach der Methode von Haidinger verfahren[7]), der mit Hilfe eines Achatpistills die Pulver auf einer matt geschliffenen Glas- oder Quarzfläche polierte und diese Fläche auf dunklem Hintergrund im einfallenden Licht beobachtete. Oder man vermischt das Präparat mit Kohle, um die Möglichkeiten totaler Reflexion und Durchsichtsfärbung zu verringern. Wenn man das zu untersuchende Pulver in Lösung oder Suspension hat, kann man das flüssige System auf Kohle eintrocknen lassen, evtl. unter Konzentrierung der dispersen Phase

---

1) J. Tinschert, Wissenschaft und Industrie **1**, 104 (1922).
2) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 475 (Dresden 1924).
3) A. Hantzsch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1537 (1913).
4) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 482 (Dresden 1924).
5) F.-V. v. Hahn, Diss. (Leipzig 1921). Herstellungsmethoden kolloider Lösungen, 41 (Stuttgart 1921).
6) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 483 (Dresden 1924).
7) W. Haidinger, Ann. d. Phys. (2) **91**, 600 (1854).

durch Adsorption. Dieses Präparat betrachtet man am besten im Kegel einer Projektionslampe. — Auch die Farbe des makroskopischen Tyndallkegels stimmt oft mit der Oberflächen- oder Aufsichtsfarbe überein, ferner die Farbe der ultramikroskopischen Teilchen. [Siehe z. B. die Tafeln A und B in Wo. Ostwald, Licht und Farbe[1]) und vergleiche ferner die Ausführungen von Plauson[2]).]

3. Die Theorie der Lichtabsorption in dispersen Systemen.

Dem Ziel der vorliegenden Zusammenstellung entsprechend, kann an dieser Stelle nur insoweit auf die Theorie der Farbkraft disperser Systeme eingegangen werden, als die Beziehung dieser Größe zum Dispersitätsgrad erfordert. Es ist bekannt, daß in molekulardispersen Systemen die Lichtabsorption dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht; dieses besagt, daß bei Lösungen von gleichem Absorptionsvermögen die Konzentrationen und Schichtdicken einander umgekehrt proportional sein müssen. Auf diesem Gesetz basiert bekanntlich die analytische Kolorimetrie. Seine Gültigkeit ist jedoch auf ein bestimmtes Dispersitätsgebiet beschränkt; die theoretische Grundlage ist darin zu erblicken, daß beim Eindringen des Lichts in ein hochdisperses Medium jede folgende Schicht den gleichen Bruchteil des durch sie gehenden Lichts absorbiert wie die vorhergehende. Anders liegen die Verhältnisse in gröber dispersen Systemen. Hier wirkt jedes Teilchen als ein Lichtschirm[3]); „das auf ein Teilchen fallende Licht würde vollständig aufgenommen werden, das Teilchen würde einen tiefen Schatten werfen. Die Summe dieser Schatten würde (in erster Annäherung) die Lichtschwächung ergeben. Diese Summe wird zunächst von der Gestalt der Teilchen, noch mehr aber von ihrem Zerteilungsgrade (bei gegebenem Gesamtvolumen) abhängen. Der größte Querschnitt der Teilchen in der Richtung des einfallenden Lichts (die entsprechende Projektion) bestimmt bekanntlich die Größe des Schattens. Je größer die Summe dieser Querschnitte ist, um so intensiver würde die Lichtschwächung sein. Ebenso wie die Oberfläche wächst aber auch die Größe des Querschnitts gleichgestalteter Teilchen bei zunehmender Zerteilung eines gegebenen Volumens. So ergibt ein Würfel von 1 ccm Inhalt und 1 qcm Querschnitt bei kolloider Zerteilung (10 $\mu\mu$ Seitenlänge) 10^{18} kleinere Würfel mit einer Querschnittssumme von 100 qm. Mit zunehmender Zerteilung würde also die Lichtschwächung in einem Dispersoid mit extingierenden Teilchen erheblich zunehmen", solange der Teilchendurchmesser größer ist als die Schicht, die die betrachtete Strahlengattung völlig auslöscht. Werden bei weiterer Dispergierung die Teilchendurchmesser kleiner, als die „kritische" total extingierende Schichtdicke beträgt, so werden sie zunächst in einem ge-

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, hinter S.148 (Dresden 1924).
[2]) H. Plauson, Wissenschaft und Industrie 1, 1 (1923).
[3]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 316 (Dresden 1924).

ringen Betrage, bei weiterer Zerkleinerung jedoch in einem erheblichen, durchsichtig; in diesem Dispersitätsgebiet muß die Farbkraft mit zunehmendem Dispersitätsgrad abnehmen und ein Minimum in molekularen Dispersionen erreichen. Trägt man, wie Fig. 34 zeigt, in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Ordinate die Extinktion, als Abszisse die Teilchengröße ein, so erhält man eine Kurve mit einem Maximum bei mittlerem Dispersitätsgrad, nämlich an der Stelle des Teilchendurchmessers, der gleich ist der „kritischen", total extingierenden Schichtdicke. Die Lage dieses Maximums ist abhängig von der Wellenlänge des angewandten Lichts und vor allem von der Natur der dispersen Phase; diese Ableitung gilt aber streng nur für metallische Teilchen, d. h. solche, die in dickeren Schichten das Licht vollständig absorbieren. In Systemen, wie Schwefeldispersionen, wo es sich auch im kompakten Zustand um relativ durchsichtige Substanzen handelt, ist das Maximum bei geringerer Dispersität zu suchen als in Systemen von Metallen, Sulfiden, Kohle usw., in denen eine in dickeren Schichten vollständig undurchsichtige Substanz die disperse Phase bildet.

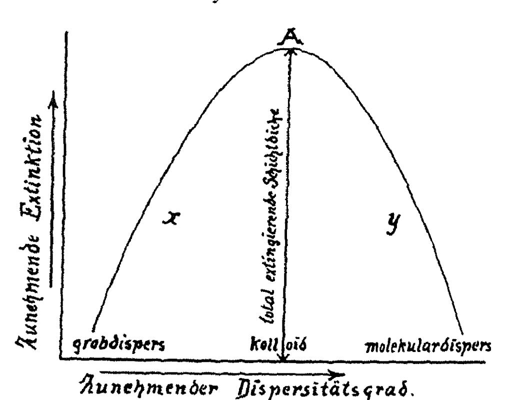


Fig. 34. Die Abhängigkeit der Farbintensität vom Dispersitätsgrad (nach Wo. Ostwald).

Ordinate: Farbintensität. Abszisse: Dispersitätsgrad. Erklärung im Text.

Zu der Praxis der Dispersoidanalyse ist noch zu bemerken, daß es nach Henri[1]) „scheint, daß der Absorptionskoeffizient häufig dem Volumen der Teilchen proportional, d. h. gleich $\frac{r^3}{c}$ ist; die Methode zeigt daher geringe Veränderungen der Größe an". In der Formel bedeutet r den Teilchenradius und c die Konzentration der dispersen Phase.

Nach Beguiristain[2]) läßt sich die Lichtabsorptionsmessung bei Goldhydrosolen infolge zu großer Unsicherheit in der Bestimmung der Konstanten nicht dispersoidanalytisch verwenden.

4. Die Messung der Farbkraft.

Zur Messung der Farbintensität oder ihres reziproken Wertes, der Lichtdurchlässigkeit, kann man sich der verschiedensten Apparate be-

[1]) V. Henri, Koll.-Zeitschr. **12**, 248 (1913).

[2]) A. B. Beguiristain, Trabaj. d. Labor. d. Invest. Bioqu. de la Fac. d. cienc. de Zaragoza 1924; zit. nach R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, 99 (Leipzig 1924).

dienen. Neuere Messungen sind mit dem Spektralphotometer nach König-Martens ausgeführt worden. Wegen der Handhabung dieses Apparates vergleiche Grünbaum[1]) sowie Ostwald-Luther[2]). Svedberg (s. u.) verwendete das Donnansche Kolorimeter. Selbstverständlich kann man auch andere Kolorimeter verwenden, über die in Abschnitt 6 dieses Paragraphen zu berichten sein wird.

Allen diesen Apparaten haftet jedoch der Nachteil an, daß die Messung in geringer Schichtdicke erfolgen muß und daß aus diesem Grunde relativ konzentrierte Systeme verwendet werden müssen. Um in extremen Verdünnungen arbeiten zu können, benutzte Svedberg[3]) eine Versuchsanordnung, die in Fig. 35 wiedergegeben ist. Zwei Röhren *A* und *B* aus Jenaer Geräteglas von je 2 m Länge und 15 mm lichter Weite sind in paralleler Lage fixiert; das Rohr *B* ist auf beiden Seiten durch aufgekittete Glasplatten geschlossen und mit destilliertem Wasser, bzw. dem Dispersionsmittel, gefüllt. In das Rohr *A* wird die zu untersuchende Lösung gebracht, dann

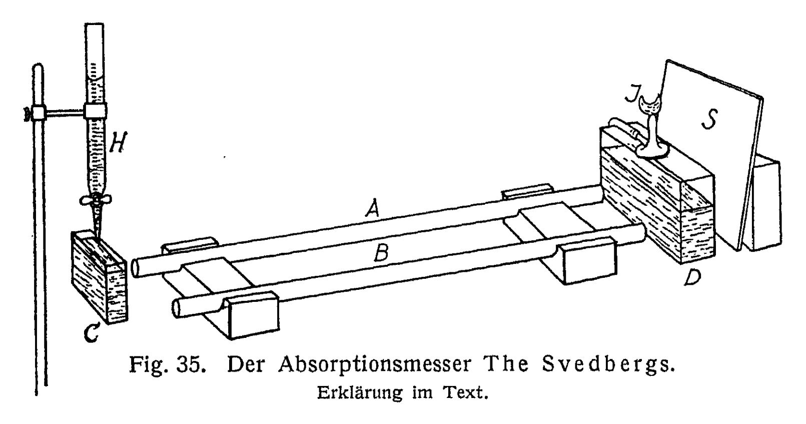


Fig. 35. Der Absorptionsmesser The Svedbergs.
Erklärung im Text.

wird es ebenfalls durch zwei Glasplatten verschlossen. Mittels des Gasbrenners *I* und des Schirmes *S* werden beide Röhren beleuchtet, wobei darauf zu achten ist, daß sie die gleiche Lichtmenge erhalten. Die Röhren werden in Hülsen von undurchsichtigem Papier gesteckt, um fremdes Licht auszuschalten. *D* ist eine Glasküvette mit planparallelen Wänden von 25 mm Abstand und dient zur Aufnahme von Farbfilterflüssigkeiten. *C* ist eine Küvette von 1 cm Schichtdicke. In diese wird aus der Bürette *H* so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit (aber in höherer Konzentration, als sie sich in der Röhre *A* befindet) zutropfen gelassen, bis gleiche Färbung der beiden Röhren festgestellt wird; Voraussetzung ist, daß sich der Dispersitätsgrad der Flüssigkeit bei dem Verdünnen in der Küvette *C* nicht ändert,

[1]) S. Grünbaum, Ann. d. Phys. (4) **12**, 1004 (1905).
[2]) Ostwald-Luther, Physikochem. Messungen, 3. Aufl., 365 (Leipzig 1910).
[3]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 9 (Leipzig 1912); Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 625 (1909).

was selten der Fall sein wird, wenn es sich um disperse Systeme kolloider Teilchengröße handelt. Besser verwendet man eine Farbstofflösung gleicher Stärke, wie das zu untersuchende System, da es sich von vornherein ja nur um Vergleichsmessungen handelt. Der Nachteil des Apparates ist das erhebliche Volumen des zu untersuchenden Systems, das man zur Verfügung haben muß, da die Füllung der Röhre *B* 350 ccm erfordert; ihm steht der Vorteil gegenüber, in großer Schichtdicke die Beobachtung ausführen zu können. Wo. Ostwald[1]) weist darauf hin, „daß man statt der Zweimeterrohre von Svedberg offenbar noch ein kürzeres Gefäß verwenden könnte, in welchem das Licht durch Spiegelung, z. B. durch totale Reflexion, an geeignet gestalteten Glasplatten usw. in gebrochenem Wege eine größere Schichtdicke durchläuft. Wie ersichtlich, konnte auf diese Weise die experimentell zugängliche maximale Schichtdicke erheblich vergrößert werden".

5. Beispiele von dispersoidanalytischen Farbkraftmessungen.

Quantitative Messungen des Verhältnisses der Farbkraft zur Teilchengröße wurden hauptsächlich von Svedberg[2]) und Pihlblad[3]) ausgeführt. Im wesentlichen sind die Versuche an den Solen von Gold, *Silber, Schwefel, Indigo* sowie sechs Anilinfarbstoffen unternommen worden. Die Teilchengröße wurde von Fall zu Fall nach verschiedenen Methoden variiert. Im folgenden seien einige Resultate wiedergegeben, die sich durch quantitative Angaben der absoluten Teilchengröße auszeichnen. Unter Verzicht auf das Zahlenmaterial sind in den Figuren als Abszissen die Wellenlängen in $\mu\mu$ aufgetragen, als Ordinaten der Absorptionskoeffizient K, der nach folgenden Gleichungen definiert wird:

$$J_2 = J_1 \cdot e^{-Kd}$$

oder

$$K = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{J_1}{J_2},$$

worin J_1 die Intensität des Lichts nach seinem Gang durch das Dispersionsmittel, J_2 die Intensität des Lichts nach seinem Gang durch das disperse System, d die Schichtdicke in Zentimetern ist. — Die Messungen in gewöhnlichem Licht wurden in einem König-Martensschen Spektralphotometer vorgenommen, diejenigen im ultravioletten Licht in einem Quarzspektrophotograph mit Thermoelement und Galvanometer.

Die Fig. 36 zeigt die Absorptionskurven für Goldsole, bei denen die Teilchengröße durch Zusatz verschiedener Mengen von Kaliumkarbonat zu dem Reaktionsgemisch ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol · $HAuCl_4$ + $1 \cdot 10^{-3}$ Mol. $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$ im

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 343 (Dresden 1924).

[2]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 12ff. (Leipzig 1912); Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 624; **66**, 752; **67**, 249 (1909); **74**, 513 (1910).

[3]) N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. **81**, 417 (1913); Diss. (Upsala 1918).

Liter) variiert wurde. Man sieht, daß der Absorptionskoeffizient mit zunehmendem Dispersitätsgrad ansteigt bis zu einer Teilchengröße von 42 $\mu\mu$ und dann wieder abfällt. Der Scheitelpunkt der Extinktionskurve *A* in Fig. 34 (S. 100) würde also bei 42 $\mu\mu$ liegen; dies müßte nach dem oben Gesagten die Schichtdicke sein, in der das Licht der betreffenden Wellenlänge (etwa 560 $\mu\mu$) von Goldplättchen gerade quantitativ absorbiert wird. In Fig. 37 sind die Absorptionskurven für fünf Goldsole wiedergegeben, die zum Teil gröber dispers sind als die in Fig. 36 angegebenen. Sie sind hergestellt nach der Keimmethode von Zsigmondy und Doerinkel (s. § 5); der Dispersitätsgrad wurde durch Zusatz verschiedener Mengen von Keimsol vor der Reduktion des Goldchlorides mittels 6 Tropfen 30%iger Perhydrollösung (Merck) auf 100 ccm variiert[1]).

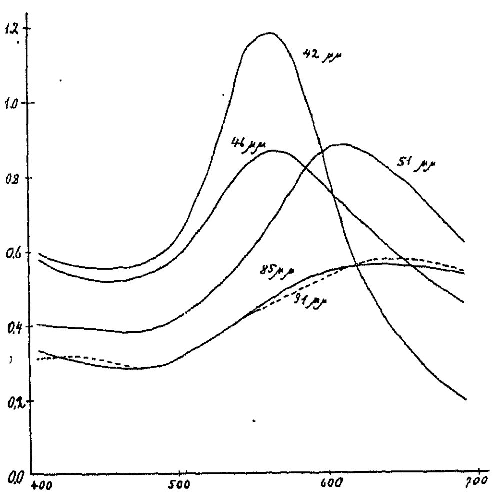


Fig. 36. Die Lichtabsorption von Goldsolen mit verschiedenem Dispersitätsgrad I (nach N. Pihlblad).

Ordinate: Absorptionskoeffizient *K*.
Abszisse: Wellenlänge in $\mu\mu$.
Variation des Dispersitätsgrades, der an den einzelnen Kurven in $\mu\mu$ angegeben ist, durch Zusatz verschiedener Mengen Na_2CO_3.

In Fig. 38 sind die Absorptionskurven für Schwefelsole wiedergegeben, deren Dispersitätsgrad durch fraktionierte Koagulation variiert war. Man sieht, daß das Extinktionsmaximum tatsächlich, wie Wo. Ostwald theoretisch gefolgert hatte, hier bei geringerem Dispersitätsgrad liegt als bei den Metallsolen. Die Messung der Farbkraft in Schwefelsolen zum Zwecke einer Dispersoid-

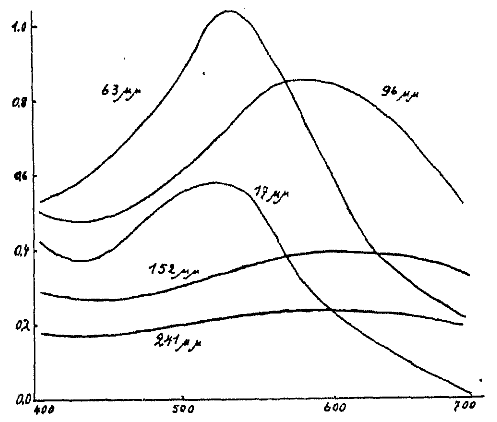


Fig. 37. Die Lichtabsorption von Goldsolen mit verschiedenem Dispersitätsgrad II (nach N. Pihlblad).

Ordinate: Absorptionskoeffizient.
Abszisse: Wellenlänge in $\mu\mu$.
Variation des Dispersitätsgrades mittels der Keimmethode.

[1]) Ähnliche Versuche hat auch G. Mie (Koll.-Zeitschr. **2**, 129 [1908]) beschrieben.

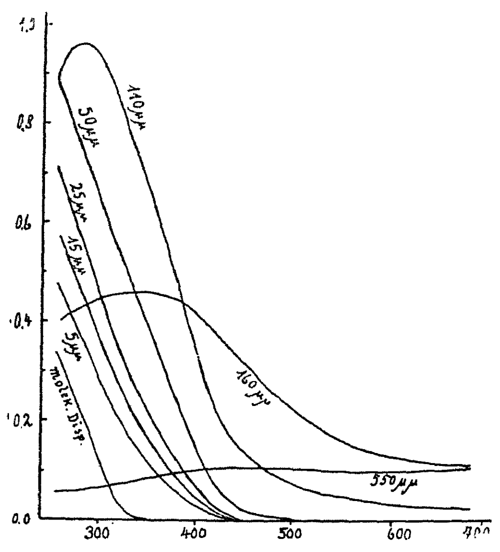


Fig. 38. Die Lichtabsorption verschieden disperser Schwefelsole (nach N. Pihlblad).
Ordinate: Absorptionskoeffizient.
Abszisse: Wellenlänge in $\mu\mu$.
Variation des Dispersitätsgrades durch fraktionierte Koagulation.

analyse ist deshalb nicht sehr zweckmäßig, da das Absorptionsmaximum für ein bestimmtes Sol bei sehr kleinen Wellenlängen (ca. 250 $\mu\mu$) liegt.

Während man von Metallsolen keine molekulardispersen Systeme herstellen und so das Übergangsgebiet bei der Größenordnung von ca. 1 $\mu\mu$ nicht studieren kann, ist dies bei Farbstoffen möglich. In Fig. 39 sind die Absorptionskurven für Bordeaux R der Agfa (Berlin) wiedergegeben. Die oberste Kurve entspricht der molekulardispersen Lösung des Farbstoffes in Äthylalkohol; die drei unteren Kurven entsprechen kolloiden Systemen, die durch Eintropfen der alkoholischen Lösung in Benzol, worin der Farbstoff nicht molekulardispers löslich ist, hergestellt worden sind. Die untere Kurve entspricht einem Sol, das vier Stunden gealtert, also gröber dispers geworden ist; die zweite von oben einem Sol, das höher dispers ist als das kolloide Stammsol, da vor seiner Herstellung dem Benzol 0,25% Kautschuk als Schutzkolloid zugesetzt worden sind[1]).

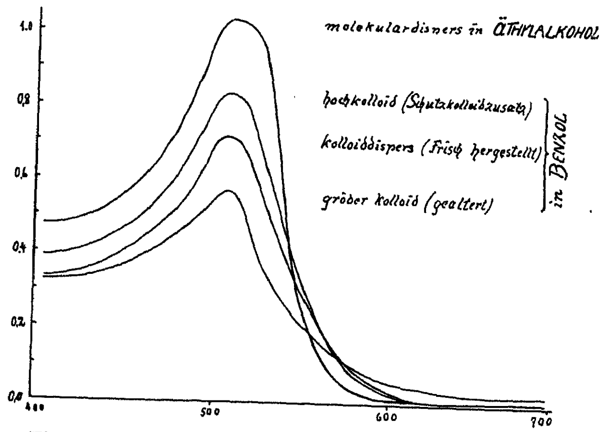


Fig. 39. Die Lichtabsorption verschieden disperser Sole von Bordeaux R (nach N. Pihlblad).
Ordinate: Absorptionskoeffizient. Abszisse: Wellenlänge in $\mu\mu$.
Variation des Dispersitätsgrades durch Schutzkolloide und Altern.

Es ist nicht empfehlenswert, nur

[1]) Anm. bei der Korrektur: Systematische Untersuchungen über die Lichtabsorption in Zinnoberdispersionen verschiedener Korngröße (0,56 μ, 0,78 μ, 1,00 μ) stellten neuerdings G. F. Woronkoff u. G. J. Pokrowski (Koll.-Zeitschr. **43**, 78 [1927]) an; daselbst ausführl. Darlegung d. Theorie und Berechnung.

für eine Wellenlänge die Extinktion anzugeben, da sich das Absorptionsmaximum in Abhängigkeit von der Teilchengröße ändern kann, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird. Die Absorptionsmessung als dispersoidanalytische Methode empfiehlt sich nach der Ansicht des Verfassers für nichtwäßrige Sole, da man für Systeme, wie z. B. das Benzolosol eines Farbstoffes, sehr wenig Methoden zur Teilchengrößenbestimmung zur Verfügung hat.

6. Die Wo. Ostwald sche Farbe-Dispersitätsgrad-Regel.

Es war bereits Faraday[1]) bekannt, daß man aus roten Goldsolen blaue erhalten kann, wenn man den Dispersitätsgrad verringert. Auf Grund dieser und ähnlicher Betrachtungen an einer großen Anzahl disperser Systeme stellte Wo. Ostwald im Jahre 1911 die „Farbe-Dispersitätsgrad-

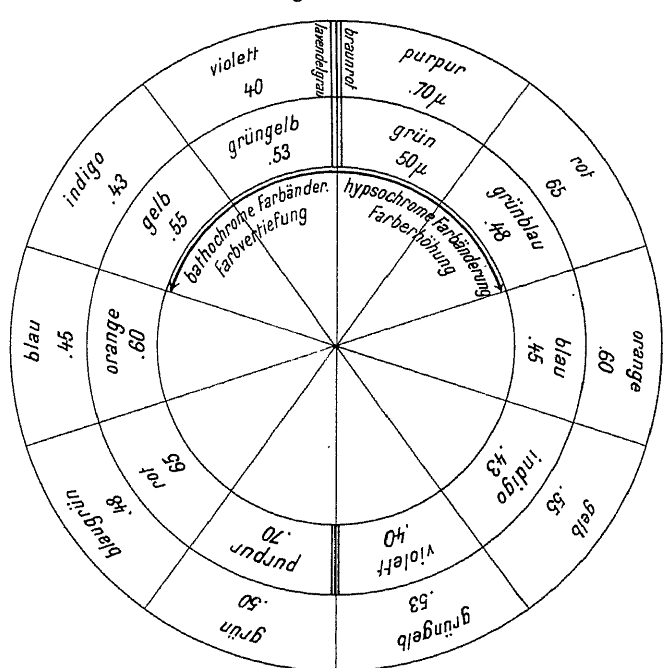


Fig. 40. Der Farbzirkel Wo. Ostwalds.

Äußerer Kreis: Durchschnittsfarbe; innerer Kreis: Absorptionsmaximum.
Bei zunehmendem Dispersitätsgrad ändert sich die Farbe in Richtung der Uhrzeigerdrehung.

Regel" auf[2]), die besagt, „daß bei sämtlichen, bisher untersuchten Kolloiden — und daher anscheinend in gesetzmäßiger Weise — das Absorptionsmaximum sich bei steigendem Dispersitätsgrad nach den kürzeren Wellenlängen verschiebt". Wie die in Erweiterung einer Darstellung Ostwalds

[1]) M. Faraday, Philos. Magaz. (4) **14**, 401 (1857).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Beih. **2**, 409 (1911).

(l. c.) gezeichnete Fig. 40 wiedergibt, handelt es sich also um eine hypsochrome Farbänderung bei steigendem Dispersitätsgrad oder, was der Praxis eher entspricht, um eine bathochrome Farbänderung bei Vergröberung des Systems.

Als ein Vorläufer dieser Farbregel kann die Nietzkische[1]) Regel gelten, die, schon 1879 aufgestellt, sich mit der Abhängigkeit der Farbe vom Molekulargewicht befaßt; sie besagt, „daß die Farbstoffe einfachster Konstitution gelb sind; mit zunehmendem Molekulargewicht geht die Farbe im allgemeinen in Orange, Rot, Rotviolett, Blauviolett, Blau, Blaugrün usw. über". Wie Schütze[2]) gezeigt hat, gilt diese Regel nicht immer; in homologen Reihen jedoch „nimmt die Nuance mit dem Molekulargewicht an Tiefe zu". — Auch bei den durch elektrische Zerstäubung hergestellten Alkalimetallen Svedbergs[3]) ändert sich mit steigendem Atomgewicht die Farbe von den kleineren zu den größeren Wellenlängen.

Die allgemeine Gültigkeit der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel ist viel bestritten worden; da nun die Bestimmung des Farbtones eine sehr einfache Meßmethode darstellt, wäre es besonders wichtig, sie zu dispersoidanalytischen Zwecken zu verwenden. Aus diesem Grunde muß auf die Gültigkeit der Regel ausführlicher eingegangen werden. — Die Ansicht Zsigmondys vom Jahre 1905[4]), daß „jeder Versuch, die Teilchengröße bei Metallhydrosolen aus dem Gang der Lichtabsorption zu berechnen, als verfrüht zu bezeichnen ist", ist von ihm selbst 1920[5]) berichtigt worden.

Auf die theoretischen Grundlagen kann nicht im einzelnen eingegangen werden. Zu nennen sind die Arbeiten von Ehrenhaft[6]), Maxwell-Garnett[7]), Mie[8]), Steubing[9]), Gans[10]) u. a. Auch über die Gültigkeit der einzelnen, sich gegenseitig widersprechenden Theorien sind die Ansichten verschieden. Nach Pihlblad[11]) ist die Übereinstimmung der beobachteten Farbverschiebung bei Gold- und Silbersolen mit der Theorie Mies sehr gut; nach Freundlich[12]) spricht die Annäherung der Farbe feindisperser Systeme an die des Dampfes für die Maxwellsche Theorie, während nach der Mieschen Formel der Dispersitätsgrad keine Rolle spielen dürfte, usw. Offenbar kommt neben dem Dispersitätsgrad auch die Form und Oberflächen-

---

[1]) Zit. nach Wo. Ostwald (l. c.).
[2]) M. Schütze, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 109 (1892).
[3]) The Svedberg, Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen, 481. (Dresden 1909).
[4]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 112 (Jena 1905).
[5]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., 318 (Leipzig 1920).
[6]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. (4) **11**, 489 (1913).
[7]) G. Maxwell, Philos. Trans. **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1906).
[8]) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **25**, 377 (1908).
[9]) W. Steubing, Diss. (Greifswald 1907).
[10]) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **47**, 270 (1915).
[11]) N. Pihlblad, Diss., 81 (Upsala 1918).
[12]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 896 (Leipzig 1922).

beschaffenheit der Teilchen bei der Farbbeeinflussung des dispersen Systems in Frage; dies hat besonders Svedberg[1]) betont.

Weiterhin ist darauf hinzuweisen, daß eine scheinbare Abweichung der Färbung disperser Systeme mit variiertem Dispersitätsgrad sich dadurch erklären läßt, daß es mehrere Maxima der Absorption gibt, die mit steigendem Teilchendurchmesser von Blau über Gelb nach Rot wandern. Wie in der Fig. 40 durch den Doppelstrich angedeutet ist, erfolgt an dieser Stelle ein Sprung, der dadurch bedingt ist, daß nun das zweite Maximum in das sichtbare Spektral-

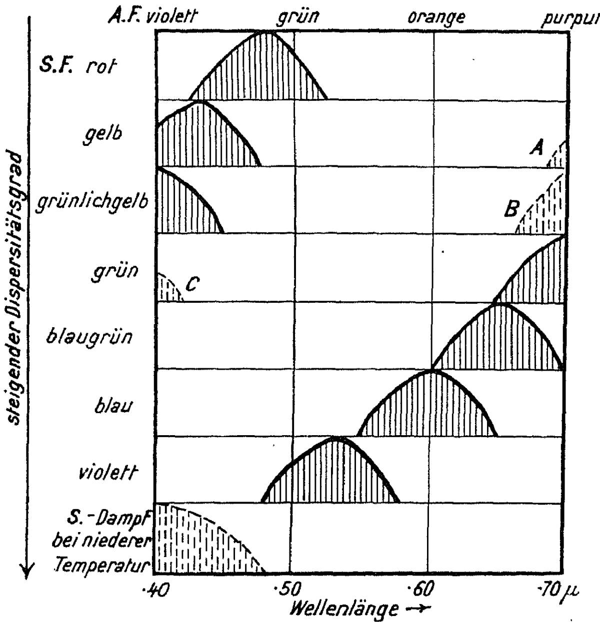


Fig. 41. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums von Schwefelsolen bei steigendem Dispersitätsgrad (Schema von Wo. Ostwald).

Ordinate: Dispersitätsgrad. Abszisse: Wellenlänge.
A. F. Absorbierte Farbe; *S. F.* Subjektive Farbe.

gebiet eingetreten ist. Diese theoretische Möglichkeit ist tatsächlich realisierbar; zuerst wurde sie an Schwefeldispersionen von Wo. Ostwald[2]) bestätigt. Über diese Verhältnisse gibt die halbschematische Fig. 41 Auskunft; mit steigendem Dispersitätsgrad wandert das erste Maximum in das Ultraviolette, während das zweite Maximum aus dem Ultraroten in das sichtbare Spektralgebiet rückt. Quantitativ wurde die Farbverschiebung von Schwefeldispersionen von Wo. Ostwald und Auerbach[3]) untersucht.

Zuletzt muß noch besonders erörtert werden, bei welchem Dispersitätsbereich die Messung der Farbe zur Bestimmung der Teilchengröße ange-

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **5**, 323 (1909).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Beih. 2, 455 (1911).
[3]) Wo. Ostwald und R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **38**, 336 (1925).

wendet werden kann. Offensichtlich ist die Bedingung für die Gültigkeit der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel zunächst die kolloide oder molekulare Dispersität der Systeme; für gröbere Teilchen ist keine Farbänderung mehr anzunehmen, denn der Teilchendurchmesser muß in der Größenordnung der Wellenlänge des angewandten Lichts oder kleiner sein. Gerade die erwähnte Tatsache, daß die Farbe der feinsten kolloiden Systeme sich der Farbe des Dampfes (bei Alkalimetallen) bzw. der Farbe des molekular- oder ionendispersen Stoffes (bei Gold) nähert, weist darauf hin, daß diese Art der Dispersitätsgradbestimmung bei den Übergangssystemen zwischen kolloiden und molekulardispersen Verteilungen besonders empfehlenswert ist. Umgekehrt ist die Existenz der kontinuierlichen Farbverschiebung von den immer feiner werdenden Teilchen zu den Molekülen von Svedberg geradezu als Beweis für die Existenz der Moleküle angesehen worden.

Wie kaum eine andere dispersoidanalytische Methode setzt die Farbbestimmung möglichst isodisperse Sole voraus. Über die der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel scheinbar antibath verlaufende Farbänderung bei di-isodispersen Systemen, also solchen, in denen sich zwei, in sich isodisperse Phasen nebeneinander befinden, wird in Abschnitt 7 zu berichten sein; sie wurde bei Sulfidsolen beobachtet.

Daß die hochdispersen Systeme in ihrer Farbe mehr nach dem Rot zuneigen, zeigen u. a. auch die Farbstoffe, die einen molekulardispersen Anteil haben; dieser ist z. B. sowohl bei Nachtblau als auch bei Trypanblau rot.

7. Die Farbmessung.

Wie auch aus dem „Farbzirkel“ (Fig. 40) hervorgeht, kann man offensichtlich die Farbverschiebung nach zwei Methoden feststellen, nämlich einerseits durch die Messung des Absorptionsmaximums, andererseits durch die Bestimmung der Durchsichtsfarbe.

Für die erstgenannte Meßart kommt vor allem das Spektralphotometer nach Koenig-Martens als Apparatur in Frage; mit diesem Instrument haben Svedberg, Pihlblad und viele andere Messungen ausgeführt. Ehe man mit Hilfe der W. Ostwaldschen Farblehre (s. u.) eine quantitative Angabe der Durchsichtsfarbe machen konnte, lieferte die Spektralphotometrie die einzigen zahlenmäßigen Werte. Über die Einzelheiten der Messung sei auf die Lehrbücher der Optik hingewiesen[1]).

Die Messung der Farbe ist als dispersoidanalytische Laboratoriumsmethode erst möglich geworden, nachdem W. Ostwald[2]) eine Methode zur zahlenmäßigen Angabe von Farbtönen schuf. Nach physiologischen — nicht spektraloptischen — Grundsätzen stellte er eine Farbfolge auf, die den „Farbkreis“ in acht Farbqualitäten: Gelb, Kreß, Rot, Veil, Ublau, Eisblau,

---

[1]) Siehe auch Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., 300ff. (Leipzig 1910); daselbst ausführliche Literaturangabe.

[2]) Wilh. Ostwald, Farbenlehre (Leipzig 1919); Reclams Universal-Bibl. Nr. 6041.

Seegrün, Laubgrün, einteilt. In einer Sammlung von Farbleitern, die 672 Farbtöne (d. h. 24 Farben in je 28 Grauabstufungen) umfassen, oder im Farbatlas mit ca. 2500 Farbtönen steht ein großes Material zur Farbvergleichung zur Verfügung. Es kann auf zwei verschiedene Methoden angewendet werden.

Auerbach[1]) verwendete einen Projektionsapparat, mit Hilfe dessen er das Bild einer zur Hälfte mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Küvette von 1 cm Schichtdicke auf einen Projektionsschirm von „Normalweiß" (Bariumsulfat) projizierte. Mit Hilfe der Farbnormen W. Ostwalds, die an die Stelle des Projektionsschirmes gehalten werden, wo die leere Hälfte der Küvette abgebildet ist, stellte er die Farbtöne und die Intensität der Färbung fest.

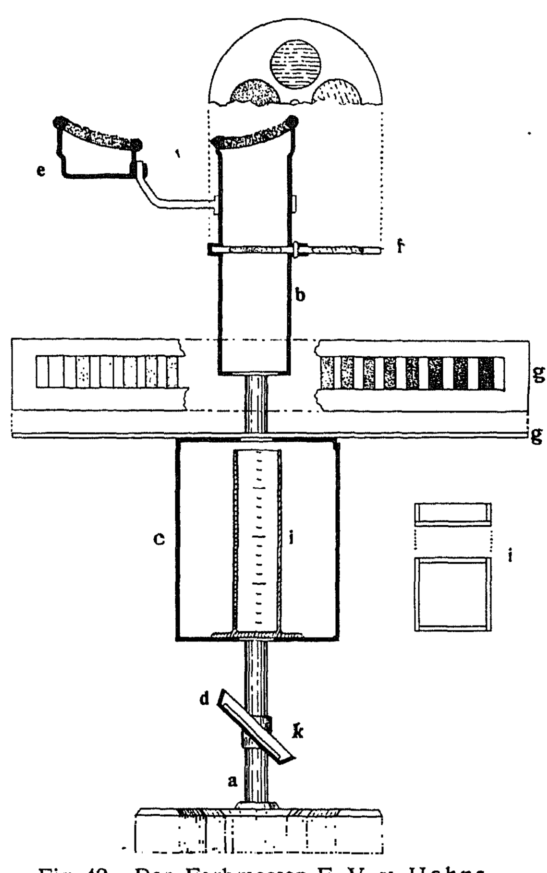


Fig. 42. Der Farbmesser F.-V. v. Hahns.
Erklärung der Buchstaben im Text.

Erheblich bequemer ist das Arbeiten mit dem Farbmesser von v. Hahn[2]), den Fig. 42 zeigt. Er besteht aus einem Stativ *a*, in dem sich ein Blechtubus *b* ohne jedes Linsensystem, ferner ein Kasten *c* und ein offener kleiner Behälter *d* befinden. An dem Tubus, der oben eine Okularöffnung (mit Deckeinrichtung *e* für das nicht beobachtende Auge) trägt, befindet sich ein seitlicher Schlitz, der der Aufnahme von Farbfiltern dient (in neuerer Ausführung, wie auf Fig. 42 dargestellt, ist eine drehbare Scheibe *f* mit Farbfiltern angebracht), ferner am unteren Ende eine quadratische Objektivöffnung. Der Kasten *c* hat eine obere Fläche von der Breite der leiterförmig angeordneten Ostwaldschen Farbnormen *g*; in

[1]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **27**, 224 (1920).
[2]) F.-V. v. Hahn, Zeitschr. f. angew. Chem. **1923**, 366.

dieser Fläche befindet sich genau unter der Objektivöffnung des Tubus eine quadratförmige Öffnung. An der einen (in Figur: rechten) Seite des Kastens ist eine lichtdichte Klapptür angebracht, durch die man die Küvette *i* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit einschieben kann. Die Küvette wird so eingeschoben, daß sie über einer quadratischen Öffnung steht, durch die von unten das Licht in die Flüssigkeit fällt. Der zur Aufnahme von Normalweiß dienende kleine Kasten *d* ist nach allen Seiten drehbar am Stativ befestigt; er hat einen nach innen passenden Deckel, der einerseits bei Nichtgebrauch das Normalweißpulver (Kalziumkarbonat) vor Verschmutzung schützt, andererseits eine vollständige plane Oberfläche des Pulvers gewährleistet. Bei Verwendung von Normalweißaufstrichen wird die betreffende Karte (*k*) in das Kästchen *d* gelegt.

Das Prinzip der Messung ist nun folgendes: Die Normalweißfläche enthält bei günstiger Beleuchtung (Nordlicht) quantitativ dieselbe Lichtmenge wie die auf der Oberfläche des Kastens liegende Farbleiter *g*. So erhält auch die Flüssigkeit, die in die Küvette bis zu einer bestimmten Schichtdicke eingefüllt wird, das gleiche Licht von unten wie die Farbfläche der Leiter von oben. Sieht man nun durch den Tubus, so erblickt man jedesmal zwei Farbenflächen der Leiter und dazwischen die als Fläche erscheinende, von unten beleuchtete Flüssigkeit. Man verschiebt nun die Farbleiter, deren „Reinheit" man passend gewählt hat, so lange, bis eine der beiden Farbtäfelchen der Leiter und die angrenzende „Flüssigkeitsfläche" die gleiche Farbe hat. Man liest dann die Nummer der betreffenden Farbe ab; diese ist auf den Leitern so aufgedruckt, daß man sie auch durch den Tubus erkennen kann. Bei einiger Übung kann man halbe, auch viertel Intervalle zwischen zwei Leiterstufen sicher schätzen[1]).

Erwähnt seien endlich noch die Apparate zur Bestimmung der Farbintensität, die zur Ermittlung des Hämoglobingehaltes bei den Medizinern eingeführt sind. Eventuell kommt das Kolorimeter nach Autenrieth-Koenigsberger[2]) zu dispersoidanalytischen Farbmessungen in Frage, wenngleich die Genauigkeit der Methode kaum für die Zwecke der exakten Teilchengrößenbestimmung ausreichend ist; zu Vorversuchen könnte man jedoch eventuell den Apparat, der wohl in jedem klinischen Laboratorium vorhanden ist, benutzen; und gerade wegen dieser allgemeinen Verbreitung sei die Methode kurz geschildert. Man vergleicht das in eine planparallele Küvette einzufüllende disperse System mit einer Vergleichslösung, die sich in einem Glaskeil befindet. Dem Beobachter ist nur ein schmaler Teil des Keiles durch eine schlitzförmige Blende sichtbar. Man verschiebt den Keil, bis Farbgleichheit mit dem Küvetteninhalt eingetreten ist, und liest den Stand des Keiles an einer Skala ab. Die Zahl 100 zeigt die Stelle des Keiles

[1]) Über die Unterschiede zwischen diesem Apparat und dem Plagiat Abraham Adlers siehe Zeitschr. f. angew. Chem, **1923**, 571.

[2]) Siehe z. B. O. Seifert und F. Müller, Taschenbuch d. Medizinisch-klinischen Diagnostik, 23. Aufl., 121 (München 1922).

an, wo dieser die gleiche Dicke hat wie die Küvette. Die Zahl 0 entspricht der unteren Keilspitze. Der hauptsächlichste Nachteil, der der allgemeinen Verwendung des Autenriethschen Kolorimeters zur dispersoidanalytischen Farbmessung entgegensteht, ist, daß man für jedes zu messende System einen neuen Keil mit einer Vergleichsflüssigkeit gleicher Farbe benötigt bzw. einen Glaskeil immer wieder umfüllen muß. Außerdem bleichen die Farbstofflösungen, die zum Vergleich dienen, leicht aus; beide Nachteile werden bei Verwendung der oben angeführten Farbmesser vermieden.

8. Beispiele dispersoidanalytischer Farbmessungen.

Zunächst fand die Wo. Ostwaldsche Farbe-Dispersitätsgrad-Regel besondere Anwendung auf Metallsole. Aus der Fülle der Meßergebnisse seien die von Galecki[1]), von Svedberg und Pihlblad[2]), sowie die Untersuchungen Wo. Ostwalds (l. c.) erwähnt. Einer quantitativen Untersuchung Svedbergs[3]) ist die Fig. 43 entnommen. Als Ordinate ist die Lage des Absorptionsmaximums, als Abszisse die Konzentration des Goldes bei der Reduktion aufgetragen; mit letzterer Größe ändert sich symbath die Teilchengröße, wie Svedberg gezeigt hat[4]). Da es sich selbstverständlich bei der Benutzung der Farbmessung zur Dispersoidanalyse zunächst nur um relative Bestimmungen der Teilchengröße handelt, kann man solche Kurven, wie die angeführte, als Eichkurve verwenden. Falls man von einigen Systemen auf andere Weise [z. B. durch Auszählen im Ultramikroskop (§ 7) oder durch Sedimentationsmessung (§ 16)] den absoluten Dispersitätsgrad bestimmt hat, kann die Farbmessung natürlich auch zu Angaben des mittleren Teilchendurchmessers in $\mu\mu$ Verwendung finden.

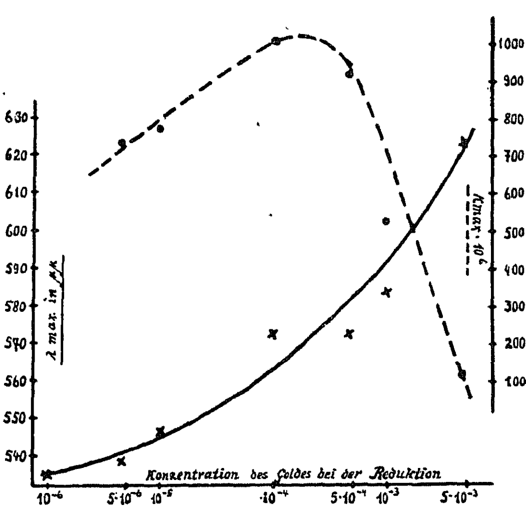


Fig. 43. Die Lichtabsorption von Schwefelsolen in Abhängigkeit von der Teilchengröße (nach The Svedberg).

Abszisse: Goldkonzentration, mit welcher sich der Dispersitätsgrad symbath ändert.
Ordinate links: Lage des Absorptionsmaximums in Wellenlängen ($\mu\mu$); hierzu die ausgezogene Kurve.
Ordinate rechts: Absorptionskoeffizient (1 : 10^6 vergrößert aufgetragen); hierzu die gestrichelte Kurve.

---

[1]) A. Galecki, Koll.-Zeitschr. **10**, 169 (1912).
[2]) N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 513 (1910).
[3]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **5**, 324 (1909).
[4]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **4**, 168 (1909).

Über die Farbverhältnisse bei Silbersolen gibt die Tabelle 15, die die Messungen Odéns zeigt[1]), Auskunft; die Silbersole wurden durch fraktionierte Koagulation erhalten.

Tabelle 15.
Farbe und Dispersitätsgrad von Silbersolen (nach S. Odén).

Sol-Nr.	I	II	III	IV	V
Farbe in 1 cm dicker Schicht	0,2 proz. tief braungelb 0,01 proz. hellgelb	0,05 proz. dunkelrot 0,01 proz. scharlach bis orange	0,05 proz. tief purpur 0,01 proz. starke Purpurfarbe 0,002 proz. blaßrosa	0,01 proz. undurchsichtig rot 0,002 proz. braunlila	0,002 proz. graugrün verdünnter meerblaulila
Ultramikroskopische Charakteristik	0,1 proz. schwacher Lichtkegel bläulich	0,1 proz. rötlicher, starker Lichtkegel	0,02 proz. starker Lichtkegel, dessen einzelne Teilchen an der Grenze der ultramikr. Sichtbarkeit	Teilchendurchmesser ca. 40 $\mu\mu$	Teilchendurchmesser ca. 75 $\mu\mu$

Ein anderes Beispiel für die Farbänderung der Silbersole mit wechselndem Dispersitätsgrad bietet der Versuch zur Herstellung polychromer Silbersole von Wolski[2]). Die Sole werden aus 0,01 normaler Silbernitratlösung durch Zusatz von Hydrochinon (0,001 molar) und Natriumzitrat (0,01 normal) hergestellt. Die Tabelle 16 zeigt die Farben der Sole, etwa drei Stunden nach der Herstellung. Im Laufe einiger Tage durchlaufen die

Tabelle 16.
Die Polychromie der Silbersole (nach P. Wolski).

Nr.	Volumen der Reduktionsmittel auf je 2 ccm der Silbernitratlösung		Farbe
	Hydrochinon	Zitrat	
I	5 Tropfen	16 ccm	hellgelb
II	7 „	11 „	gelb
III	10 „	8 „	gelb-orange
IV	14 „	5,6 „	orange
V	1 ccm	4 „	rot-orange
VI	1,4 „	2,8 „	rot
VII	2 „	2 „	rot-violett
VIII	2,8 „	1,4 „	violett
IX	4 „	1 „	blau-violett
X	5,6 „	14 Tropfen	blau

[1]) S. Odén, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 699 (1912).
[2]) P. Wolski in Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1. Aufl., 60 (Dresden 1920).

Sole infolge der spontanen Koagulation alle tiefer stehenden Farben, so daß vor der Ausflockung alle den blauen Farbton annehmen, während sie bei der Bildung alle höher stehenden Farben durchlaufen.

Bei der spontanen Flockung von Schwefelsolen hat Auerbach[1]) eine Farbänderung im Sinne der Farbe-Dispersitäts-Regel beobachtet. Vermischt man 15 ccm 0,05 normale Natriumthiosulfatlösung mit 0,1 ccm Phosphorsäure (Dichte 1,70) und 4,9 ccm Wasser, so werden die in Tabelle 17 angegebenen Farben in ca. 20 Minuten durchlaufen.

Tabelle 17.
Die Polychromie der Schwefelsole (nach R. Auerbach).

Zeit	Farbe	Bemerkung
1,5′	00 ca	hellgelb
2′	04 ga	
3′	10 ia	
4′	13 ic	kreß
4,75′	17 ie	
6′	30 ig	rot bis violett
8′	46 lg	
9′	50 lh	blau, dunkler werdend
10′	54 ni	
11′	58 ni	
12,5′	58 ng	
15′	58 ig	
18′	58 ge	
20,5′	58 ge	
24′	58 pi	
28′	l	grau, heller werdend
30,5′	i	
36′	g	
55′	f	
67′	e	
120′	d	

An Silbersulfidsolen beobachtete v. Hahn[2]) Farbumschläge bei der Ausflockung. Setzt man eine zur sofortigen grobdispersen Koagulation ungenügende Elektrolytmenge zu frisch hergestellten Solen, so erhält man die in Tabelle 18 angegebenen Farben. Zu je 5 ccm 0,01 molarem Silbersulfidsol werden 5 ccm Kaliumnitratlösung der angegebenen Konzentration zugefügt und der Farbton nach 5 Minuten gemessen.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß mit abnehmendem Dispersitätsgrad (bei Zunahme der Koagulatorkonzentration) sich der Farbton nicht entsprechend der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel, sondern in entgegengesetzter Richtung ändert. Das ist aber nicht als Widerspruch gegen die Regel anzusehen, sondern findet seine Erklärung darin, daß man es mit wenigstens zwei, in sich isodispersen Systemen von sehr verschiedenem Dispersitätsgrad inner-

[1]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. 27, 224 (1920).
[2]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 27, 172 (1920).

Tabelle 18.
Die Polychromie der Silbersulfidsole (nach F.-V. v. Hahn).

Koagulator-Konzentration	Farbe des Soles in Schichtdicke von		Farbe von	
	8,2 mm	3,3 mm	Fraktion I	Fraktion II
0,00 molar	04 pd gelb	04 la gelb	(gelb)	gelb
0,06 „	04 gb gelb	04 la gelb	(gelb)	gelb
0,07 „	96 ca laubgrün	96 ca laubgrün	(gelb)	blau
0,08 „	63 ca eisblau	58 lc ublau	(gelb)	blau
0,09 „	54 gc ublau	52 lc ublau	(kreß)	blau
0,10 „	42 ge veil	42 ec veil	rot	blau
0,11 „	23 lc kreß	25 db rot	rot	0
0,12 „	21 fd kreß	21 db kreß	0	0

halb des Soles zu tun hat. Wie die letzten beiden Rubriken angeben, koaguliert zunächst bei 0,07 molarer Koagulatorkonzentration die Fraktion II von Gelb nach Blau: Gesamtergebnis grün; die Farbintensität der Fraktion ist sehr gering, so daß rein-ublaue Töne trotz des gelben Anteils bei Koagulatorkonzentration 0,09 auftreten können. Bei 0,11 molarer KCl flockt die Fraktion II aus, die vergröberte Fraktion I färbt das System rot; bei 0,12-molarer KCl ist auch die Fraktion I so weit vergröbert, daß sie nicht mehr farbgebend wirkt; eine Restfraktion III zeigt die kresse Farbe. Daß die Verhältnisse so liegen, ersieht man einmal aus dem Schwarzgehalt der Sole, d. h. aus der Trübung. Sprungweise ändert sich der Schwarzgehalt bei der Koagulation der Fraktion II von 11% auf 44%, bei der Koagulation der Fraktion I auf 55%. Weiterhin gelang es aber auch durch Aufbewahren der Sole in 4 m langen Röhren, die Einzelfarbe der Fraktion I nachzuweisen. — Dieser Fall diene zum Beweis für die obenerwähnte Bedingung für die Anwendung der Farbmessung zur Dispersoidanalyse, nämlich, daß man nur an weitgehend isodispersen Systemen die Methode anwenden kann.

Die Gültigkeit der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel bewies Berczeller[1]) für folgende disperse Systeme: Lanthanhydroxyd-, Kupferhydroxyd-Saccharose-Komplexe, Gallenfarbstoffe; ferner Nachtblau, Kongorot, Tropäolin, Nilblau, Methylgrün, Patentblau, alizarinsulfosaures Natrium, Methylrot u. a.

Auch Farbstoffsole zeigen die Änderung der Farbe mit wechselndem Dispersitätsgrad; vergleiche hierzu die Messungen an 50 Indikatorenfarbstoffen von Wo. Ostwald[2]). Daß die Farbe-Dispersitätsgrad-Regel nicht für alle Farbstofflösungen gilt, zeigte Pihlblad[3]).

Um endlich zusammenfassend die wichtigsten Anwendungsgebiete der Farbmessung zu dispersoidanalytischen Zwecken zu zeigen, sei nebenstehend eine Tabelle Wo. Ostwalds wiedergegeben[4]), die die subjektiven Farben und die Lage der Absorptionsmaxima zeigt.

[1]) L. Berczeller, Bioch. Zeitschr. **84**, 160 (1917).
[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **10**, 101 (1912).
[3]) N. Pihlblad, Diss. (Upsala).
[4]) Wo. Ostwald, Koll.-Beih. **2**, 486 (1911).

§ 10. Verschiedene spezielle optische Methoden.

1. Allgemeines.

In den vorausgegangenen Abschnitten dieses Kapitels sind Methoden angegeben worden, deren Anwendungsmöglichkeit sich auf größere Gebiete der dispersen Systeme erstreckt; so lassen sich z. B. mikroskopische Teilchengrößenmessungen an den meisten grobdispersen Systemen ausführen, ultramikroskopische Auszählungen a priori an allen Suspensoiden usf. Auch die Farbmessungen zum Zwecke einer Dispersoidanalyse lassen sich an verhältnismäßig vielen Systemen ausführen. Neben diesen Methoden bestehen aber noch andere optische Möglichkeiten, Teilchengrößen zu bestimmen; allerdings, und dies sei von vornherein einschränkend bemerkt, liefern die anzuführenden Messungen keine absoluten Werte des Dispersitätsgrades, sondern nur relative. Wie einer ausgezeichneten Ausführung Wo. Ostwalds[1]) zu entnehmen ist, sind verschiedene optisch meßbare Konstanten vom Dispersitätsgrad abhängig; in einzelnen Fällen läßt sich eine Dispersoidanalyse auf derartige Messungen aufbauen. Hauptsächlich handelt es sich um die Bestimmung des Brechungsexponenten, des Reflexionsvermögens, der Brechungsfarben, der Drehung der Polarisationsebene, der Opaleszenz und der Polarisation; hierzu kommt weiterhin die Deckkraftbestimmung.

2. Brechungsexponent und Dispersitätsgrad.

Die Abhängigkeit der Refraktion von der Teilchengröße ist zur Zeit noch durchaus umstritten; wenn trotzdem diese Bestimmungsart hier aufgeführt wird, so geschieht es deshalb, weil eine Reihe experimenteller Untersuchungen vorliegen, die erweisen, daß wenigstens bei gewissen Teilchengrößen ein eindeutiger und gut meßbarer Zusammenhang besteht.

Zunächst sind die Verhältnisse von Interesse, die sich bei der Messung des Brechungsexponenten von Metallfolien verschiedener Dicke bzw. bei verschiedenem Dispersitätsgrad ergeben. An Silberfolien fand Drude[2]) folgende Zahlen für den Brechungsexponent n in Silberschichten:

Schichtdicke	10,3 $\mu\mu$	8,8	7,4	5,9	4,4	2,9	1,5 $\mu\mu$
n	0,18	0,18	0,7	1,44	2,80	4,00	4,00

Bei hochdispersem Silber ist der Brechungsexponent also mehr als 22 mal so groß als bei kompaktem Material. Auch für Goldschichten fanden Hagen und Rubens[3]) eine bedeutende Variabilität des Brechungskoeffi-

[1]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden 1924).
[2]) P. Drude, Ann. d. Phys. (3) **39**, 481 (1890).
[3]) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. (4) **8**, 1, 432 (1907); zitiert nach Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 72 (Dresden 1924).

zienten, besonders bei Schichtdicken zwischen 1 $\mu\mu$ und 60 $\mu\mu$, also im kolloiden Gebiet.

In bezug auf disperse Systeme hat Wiegner[1]) folgende Überlegung angestellt: „Betrachten wir nun disperse Systeme, so ist zunächst kein Einfluß der Zerteilung auf die Dispersionsformeln der Komponenten zu erwarten, da ja sogar im Molekül häufig genug die Resonanzstellen der Atome erhalten bleiben und so das additive Verhalten der spezifischen Refraktion auftritt. Die Dispersion hängt eben mehr von der Beschaffenheit der Moleküle und Atome als von ihrer räumlichen Anordnung ab. Solange die kolloiden Systeme sich nur durch die äußere Molekülanordnung, nicht durch die innere Beschaffenheit der Moleküle von den grob- und molekulardispersen Systemen unterscheiden, wird auch für sie unter obigen Voraussetzungen (Vernachlässigung der Absorption, also Messung nicht unmittelbar an der Resonanzstelle, Annahme einer einzigen Resonanzstelle nach Planck) die spezifische Refraktion der Einzelkomponenten eine konstante Zahl und die spezifische Refraktion des gesamten Dispersoids aus den Einzelkomponenten additiv berechenbar sein. Die Sache ändert sich sofort, sobald die Absorption in einer der Komponenten merkbare Werte im Gebiete der Messung annimmt, z. B. bei Metalldispersoiden, wie es theoretisch gezeigt ist. Nach Mie und Steubing[2]), ferner nach Gans und Happel[3]) erleidet eine ebene Welle, die durch eine kolloide Metallzerteilung hindurchgeht, aus zwei Gründen eine Absorption: einmal tritt in der Metallkugel Joulewärme auf (konsumptive Absorption), zweitens wird das Metallteilchen durch die auffallende Welle in einen elektromagnetischen Schwingungszustand versetzt; es sendet Kugelwellen derselben Schwingungszahl aus, die Energie der seitlichen diffusen Strahlung wird der Primärwelle entzogen (konservative Dämpfung). Da beide Anteile in verschiedener Weise von der Teilchengröße abhängen, resultieren verschiedene Absorptionskurven. Bezeichnet n den Brechungsindex der Zerteilung, n_0 den Brechungsindex des Dispersionsmittels, R die spezifische Refraktion, C das Volum an disperser Phase, wobei $C = N \cdot V$ ist ($N =$ Anzahl der Metallkugeln mit dem Volum V), so gilt nach Gans und Happel:

$$n = n_0 \left(1 + \frac{3}{2} C R (a_1 + a_2 - p_1)\right).$$

a_1, a_2, p_1 sind Funktionen von $\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'}$ ($\varrho =$ Teilchenradius, $\lambda' =$ Wellen-

[1]) G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. **20**, 10 (1916).

[2]) G. Mie und W. Steubing, Koll.-Zeitschr. **2**, 129 (1907); Ann. d. Phys. (4) **25**, 277 (1908); W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **26**, 329 (1908).

[3]) R. Gans und H. Happel, Ann. d. Phys. (4) **29**, 277 (1909).

länge im Lösungsmittel). a_1, a_2, p_1 sind damit Funktionen des Teilchenradius, z. B. ist

$$a_1 = 2\,\alpha^3\,u_1\,\frac{m'^2 - v_1}{m'^2 + 2\,w_1},$$

u_1, v_1, w_1 sind einfache Funktionen von α.

„Für zwei Spezialfälle wurde der Wert von $\frac{n - n_0}{n_0\,C}$, der uns noch später besonders interessieren wird, weil er bei additivem Verhalten der spezifischen Refraktionen konstant ist, von Gans und Happel näher untersucht. Es wird bewiesen, daß er mit der Wellenlänge und auch mit der Teilchengröße variiert, wenn die Teilchen beliebig groß sind, die Konzentration aber gering ist; dagegen ändert sich die Differenz der Brechungsexponenten von Dispersoid und Dispersionsmittel innerhalb des Bereiches von $C = 0$ bis $C = 0{,}1$ proportional der Konzentration, wenn die Teilchen unendlich klein sind, die Konzentration aber beliebig ist, was folgende Tabellen von Gans und Happel zeigen:"

Tabelle 20.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten vom Dispersitätsgrad (nach R. Gans und H. Happel).

a) Teilchen beliebig großer Konzentration gering. Werte von $\frac{n - n_0}{n_0\,.\,C}$.

Durchm. d. Teilchen in $\mu\mu$ $2\,\varrho$	Wellenlänge im Vakuum λ in $\mu\mu$						
	420	450	500	525	550	600	650
0	0,87	0,90	1,21	1,99	2,89	2,82	2,32
20	0,85	0,89	1,18	1,94	2,85	2,99	2,52
40	0,77	0,82	1,02	1,71	2,72	3,20	2,74
60	0,57	0,65	0,65	1,10	2,37	3,28	2,84
80	0,33	0,43	0,24	0,36	1,66	2,99	2,80

b) Teilchen unendlich kleiner Konzentration beliebig. Werte von $\frac{n - n_0}{n_0\,.\,C}$.

λ Wellenlänge in $\mu\mu$	C = 0	C = 0,1
420	0,87	0,86
450	0,90	0,89
500	1,21	1,18
525	1,99	1,95
550	2,89	2,96
600	2,82	2,99
650	2,32	2,44

Außer diesen Zahlen, die theoretischen Erwägungen dienen, hat z. B. Wintgen[1]) Refraktionsmessungen an kolloiden Lösungen gemacht, aller-

[1]) R. Wintgen, Koll.-Beih. 7, 251 (1915).

dings ohne den Dispersitätsgrad in Rechnung zu ziehen. Unter Berücksichtigung der Teilchengröße der Systeme arbeitete im Gegensatz dazu Lifschitz[1]). Er untersuchte z. B. Schwefelsole, die nach Odén hergestellt waren, und erhielt die Werte, die in Tabelle 21 wiedergegeben sind. In der Tabelle bedeutet N den Brechungsexponent (die Indices weisen auf verschiedene Spektrallinien hin), P den Gehalt in Prozent, R die spezifische Refraktion[2]).

Tabelle 21.
Brechung und Dispersitätsgrad bei Schwefelsolen (nach J. Lifschitz und G. Brandt).

Dispersitätsgrad (geschätzt)	$\frac{N_D - N_W}{P} = K$	$R = \frac{N_D - 1}{D}$	$R' = \frac{N^2_D - 1}{N^2_D + 2} \cdot \frac{1}{D}$
ca. 25 $\mu\mu$	$369 \cdot 10^1$	0,533	0,307
ca. 15 $\mu\mu$	360	0,508	0,290
ca. 5 $\mu\mu$	329	0,497	0,286
molekulardispers	185	0,513	0,269

Auch für die Sole von Arsentrisulfid und Zinnsäure ergibt sich nach den berichtigten Lifschitzschen Messungen ein Zusammenhang der Refraktion und der Teilchengröße, wie besonders Wo. Ostwald (l. c.) hervorhebt. In der Tabelle 22, die seiner Zusammenstellung entnommen ist, nimmt der Dispersitätsgrad von links nach rechts ab.

Tabelle 22.
Spezifische Refraktion und Dispersitätsgrad (nach J. Lifschitz und Wo. Ostwald).

a) Arsentrisulfidsole.

Feindispers	α — Sol	β — Sol	γ — Sol	grobdispers
	R = 0,3826	0,3986	0,4020	
	R' = 0,2249	0,2362	0,2352	

b) Zinnsäuresol (nach W. Mecklenburg).

0° — Sol	25° — Sol	50° — Sol	75° — Sol	100° — Sol
R = 0,1595	0,1575	0,1665	0,1561	0,1422
R' = 0,0950	0,0937	0,1004	0,0933	0,0848

Unverständlich ist es, daß gerade Lifschitz[3]) glaubt, keinen Zusammenhang zwischen Brechungsexponent und Teilchengröße annehmen

---

[1]) J. Lifschitz, Koll.-Zeitschr. 22, 53 (1917); J. Lifschitz u. J. Brandt, ibid. 22, 133 (1917); J. Lifschitz u. G. Beck, ibid. 26, 10, 58 (1919); 31, 13 (1922).

[2]) Die Tabelle ist dem Handbuch Licht und Farbe in Kolloiden von Wo. Ostwald entnommen.

[3]) J. Lifschitz und J. Brandt, Koll.-Zeitschr. 22, 138 (1917).

zu können. Im Gegenteil lehren gerade die hier aufgeführten Zahlen, daß man manche Sole durch die Bestimmung der Refraktion gut dispersoidanalysieren kann.

3. Reflexionsvermögen und Dispersitätsgrad.

Ein weiterer Faktor der Trübungsphänomene, das Reflexionsvermögen, zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad, bzw. der Schichtdicke. Wiederum sieht man, „wie gerade beim Eintreten in das kolloide Dimensionsgebiet (100 $\mu\mu$) das Reflexionsvermögen seinen für das kompakte Metall charakteristischen hohen Wert zu verlieren beginnt und bei einer Schichtdicke von 50 $\mu\mu$ außerordentlich steil abfällt. Numerisch sinkt nach den Berechnungen von Walker[1]) das Reflexionsvermögen des kompakten Silbers bei abnehmender Schichtdicke (bis zu einem Werte von 5 $\mu\mu$) von ca. 95 bis auf ca. 12%, beim Gold von ca. 85 bis auf 5%, d. h. also um ganz gewaltige Beträge. Es folgt hieraus, daß die seitliche Strahlung von Metallsolen, falls nur das Reflexionsvermögen in Frage käme, ganz gewaltig abnehmen müßte mit zunehmendem Dispersitätsgrade.

Tabelle 23.
Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von Gold und Silber von ihrer Schichtdicke (nach G. T. Walker).

Gold

$d =$ 5	12,5	25	50	75	100 $\mu\mu$	∞
$R =$ 0,050	0,228	0,510	0,763	0,830	0,846	0,851

Silber

$d =$ 5	12,5	25	50	75	100 $\mu\mu$	∞
$R =$ 0,124	0,459	0,772	0,952	0,947	0,951	0,951

Tabelle 24.
Abhängigkeit des Reflektionsvermögens von Goldschichten von ihrer Dicke (nach E. Hagen und H. Rubens).

λ	28,6	49,5	d in $\mu\mu$ 103	147	232	∞
0,65 μ	60,3%	85,7%	89,4%	89,6%	88,4%	88,9%
0,60	52,4	79,7	84,7	84,2	83,6	84,4
0,55	40,4	66,9	72,2	70,8	71,1	74,0
0,50	30,4	45,4	47,4	47,1	45,8	47,0

Tabelle 24 nach den Messungen Hagens und Rubens zeigt, daß beim Gold diese Abnahme bei den größeren Wellenlängen, speziell im Orange und Gelb, besonders groß ist“ (Wo. Ostwald[2]). Man sieht also, daß man auch diese physikalische Konstante dispersoidanalytisch verwenden kann.

---

[1]) G. T. Walker, Ann. d. Phys. (4) **10**, 189 (1903).
[2]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 73 (Dresden 1924).

Über die zu beachtenden Variabeln bei der optischen Messung der Schichtdicke von sehr dünnen Blättchen und Häuten veröffentlichte neuerdings Jung[1]) eine interessante Studie, auf die jedoch an dieser Stelle nur verwiesen werden kann.

4. Brechungsfarben und Dispersitätsgrad.

Daß auch Intensität wie Qualität der „Brechungsfarben" nach Christiansen[2]) vom Dispersitätsgrad abhängen, zeigt besonders Wo. Ostwald[3]). Als Systeme, die die angeführte Erscheinung zeigen, kommen vor allem Isokolloide in Frage, d. h. solche, meist organisch chemische Produkte, die vermöge ihrer Molekülgröße kolloiddispers sind. Da es für diese Systeme wenig dispersoidanalytische Meßmethoden gibt, kann unter Umständen die Beobachtung der Brechungsfarben Schlüsse auf den Zerteilungsgrad der Materie zulassen. Wegen Einzelheiten muß auf die angeführten Arbeiten verwiesen werden.

5. Drehung der Polarisationsebene und Dispersitätsgrad.

Über die optische Drehung in kolloiden Systemen liegt eine große Zahl von Publikationen vor. Die meisten beschäftigen sich mit der Multirotation emulsoider Systeme, wie z. B. der Gelatine. Lévallois[4]), Gatin-Gruszewska[5]), Fouard[6]), Wo. Ostwald[7]), de Izaguirre[8]) u. v. a.[9]).

Wie bei der Multirotation echter Lösungen, handelt es sich bei den Kolloiden um eine Änderung der optischen Drehung im Laufe der Zeit; da nun, wie Wo. Ostwald (l. c.) zuerst gezeigt hat, gleichzeitig eine auf eine Teilchenvergrößerung hindeutende Zunahme der Viskosität stattfindet (s. § 34), hat man die optische Drehung in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad untersucht. Daß eine solche besteht, folgt auch daraus, daß z. B. peptisierende, also dispergierende Zusätze zu Gelatinesolen eine Änderung der optischen Drehung hervorrufen, die entgegengesetzt ist der Multirotation, d. h. der mit Verringerung des Dispersitätsgrades einhergehenden Änderung der Drehung mit der Zeit. Fouard hat nun eine interessante Messungsreihe veröffentlicht, die diese aus qualitativen Daten gezogenen Schlüsse quantitativ bestätigt. Mittels einer Serie von verschiedenen durchlässigen Ultra-

---

1) G. Jung, Zeitschr. f. physik. Chem. **119**, 111 (1926).
2) C. Christiansen, Ann. d. Phys. (3) **23**, 298 (1884).
3) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 382 (Dresden 1924).
4) E. Lévallois, Compt. rend. **98**, 372, 732 (1884); **99**, 413, 1027 (1887).
5) Z. Gatin-Gruszewska, Compt. rend. **146**, 540 (1908).
6) E. Fouard, L'état colloidal d'amidon (Laval 1911).
7) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **17**, 113 (1915).
8) R. de Izaguirre, Koll.-Zeitschr. **33**, 337 (1923).
9) Literatur bis 1914 bei Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 267 (Dresden 1924).

filtern (s. § 13) fraktionierte er Stärkesole. Die an diesen angestellten Messungen ergeben folgende Drehungswerte[1].

Fraktion . .	I	II	III	IV	V
Spez. Drehung	183,15°	184°	189°	191,28°	191,50°

⟶ Abnehmender Dispersitätsgrad

Auch an grobdispersen Systemen macht sich wahrscheinlich der Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung bemerkbar. So untersuchte Landolt[2] Natriumchlorat in verschiedenem Feinheitsgrad und fand, daß die Drehung in Natriumchloratniederschlägen viel kleiner ist als in gepulverten Systemen, die gröber dispers waren. —

Über den Einfluß der Dehydratation auf die Teilchengröße und somit auf die Drehung von Eiweißsolen siehe Bondzynski und Zoja[3] und die Erklärung des Vorganges bei Wo. Ostwald[4].

6. Polarisation und Dispersitätsgrad.

Nach zwei Richtungen findet man einen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Polarisation; einerseits ändert sich mit wechselnder Teilchengröße die Lage des Polarisationsmaximums, andererseits variiert der Betrag der Polarisation mit dem Zerteilungsgrad.

Entsprechend der Mieschen Theorie gilt bei gasförmigen Systemen der Satz, daß mit zunehmender Teilchengröße das Polarisationsmaximum bei immer kleiner werdenden Winkeln (gegen die Einfallsrichtung) liegt; oder anders ausgedrückt, wird die Polarisation bei vertikaler Betrachtung des Tyndallkegels immer unvollständiger. Dies geht schon aus den Tyndallschen Versuchen hervor[5]. Dieser untersuchte Nebel, die aus Amylnitrit und Salzsäuregas hergestellt waren, und stellte fest, daß die anfänglich auftretenden, sehr hochdispersen Wolken das Maximum der Polarisation bei 90° zeigen; allmählich vergröbern sich die Nebel, und am Schluß des Experimentes, wo sich die Nebel zu grauweißen grobdispersen Systemen umgebildet haben, beträgt der Winkel der maximalen Polarisation nur noch 12—13°! — Da man zur Dispersitätsmessung an gasförmigen Systemen außerordentlich wenig quantitative Methoden zur Verfügung hat, ist diese Meßart besonders wichtig.

Anders liegen die Verhältnisse bei wäßrigen Systemen. Wie vor allem, wie Wo. Ostwald[6] gezeigt hat, aus den Arbeiten Müllers[7] hervorgeht,

[1] Zit. nach Wo. Ostwald (l. c.).
[2] H. Landolt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 240, 4 (1866).
[3] F. Bondzynski und L. Zoja, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 11 (1894).
[4] Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 294 (Dresden 1924).
[5] J. Tyndall, Philos. Magaz. (4) **37**, 385 (1869).
[6] Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 252.
[7] E. Müller, Ann. d. Phys. (4) **24**, 1 (1900).

verschiebt sich bei zunehmender Teilchenvergrößerung das Polarisationsmaximum immer mehr nach dem rechten Winkel (90°) zu. Einige Beispiele, aus denen vor allem ersichtlich ist, um wie bedeutende Größen es sich hier handelt, (so daß die praktische Anwendung der Messung zu dispersoidanalytischen Zwecken durchaus lohnend erscheint) seien der zitierten Untersuchung Müllers entnommen.

Tabelle 25.

Der Winkel des Polarisationsmaximums in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad (nach E. Müller).

A I. Platinsol, frisch nach Herstellung gemessen.

	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	**120°**	130°	135°	140°
P	0,103	0,115	0,176	0,201	0,222	0,217	0,237	**0,248**	0,243	0,234	0,236

A II. Dasselbe Sol nach 17 Tagen.

	70°	80°	**90°**	100°	110°
P	0,628	0,703	**0,748**	0,727	0,637

A III. Platinsol, frisch nach Herstellung gemessen.

	70°	90°	110°	**120°**	130°	140°
P	0,187	0,243	0,287	**0,303**	0,269	0,251

A IV. Dasselbe Sol nach Zusatz einer Spur von HCl.

	70°	90°	**110°**	120°	130
P	0,301	0,370	**0,425**	0,365	0,335

B I. Silbersol, 14 Wochen alt, also sehr stabil.

	70°	80°	90°	**100°**	110°	120°
P	0,306	0,337	0,348	**0,354**	0,328	0,291

B II. Dasselbe Sol nach Zusatz von HCl.

	70°	90°	110°
P	0,233	0,259	0,239

C I. Goldsol mit Zusatz von Gelatine, frisch nach Herstellung. Farbe rot.

	60°	70°	90°	110°	120°	**130°**	**140°**
P	0,173	0,210	0,204	0,349	0,356	**0,387**	**0,387**

C II. Dasselbe Sol mit Zusatz von HCl nach 14 Stunden. Farbe immer noch rot.

	70°	90°	**100°**	110°	120°	130°	140°
P	0,362	0,491	**0,509**	0,506	0,495	0,505	0,453

D I. Silbersol mit Gelatine, frisch.

	50°	70°	90°	**100°**	110°	130°
P	0,249	0,364	0,453	**0,466**	0,441	0,351

D II. Dasselbe Sol mit Zusatz von HCl, nach einer halben Stunde gemessen.

	50°	70°	90°	**100°**	110°	130°
P	0,201	0,292	0,345	**0,351**	0,333	0,276

D III. Dasselbe Sol (II), nach 22 Stunden.

	50°	70°	**90°**	100°	110°	130°
P	0,204	0,286	**0,327**	0,311	0,303	0,233

Besonders interessant ist die Messung C I und C II. Aus § 9 geht hervor, daß man bereits außerordentlich feine Änderungen des Dispersitätsgrades an einem Wechsel der Farbe bei manchen Solen, vor allem Goldsolen, feststellen kann; aus dieser Angabe Müllers ist zu folgern, daß die Messung der Polarisation noch viel feinere Unterschiede im Dispersitätsgrad erkennen läßt, denn das Sol C II, das noch rot gefärbt ist, zeigt bereits gegenüber dem Ausgangssol eine Verschiebung des Polarisationsmaximums um 30°, während sich die Farbe noch nicht geändert hat.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Messung des Betrages der Polarisation vor; auch hier ergibt sich für Gold- und Platinsole eine Zunahme der Polarisation mit zunehmender Teilchengröße; sie entsprechen der Theorie von Ehrenhaft[1]), während bei Silbersolen die Miesche Theorie erfüllt wird[2]), nach der die Polarisation um so unvollständiger wird, je größer die Teilchen werden.

7. Deckkraft und Dispersitätsgrad.

Es ist seit langem bekannt, daß in der Praxis der Anstrichfarbenfabrikanten auf die Teilchengröße aus dem Grunde Wert gelegt wird, daß feinere Teilchen eine höhere Deckkraft haben als grobe. F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn[3]) haben die Deckkraftbestimmung zuerst dispersoidanalytisch angewendet; als disperses Material, deren Teilchengröße zu bestimmen war, lagen verschiedene Rußsorten vor. Die Untersuchung wurde so vorgenommen, daß je 0,1 g der Ruße mit je 2,9 g eines bestimmten Zinkoxydes vorsichtig verrieben wurde, bis das so erhaltene Pulver ein durchaus homogenes Aussehen hatte. Von diesem Pulver wurden dann je 0,1 g mit drei Tropfen Leinöl auf je 54,72 qcm Pergamentpapier gleichmäßig aufgestrichen. Nach dem Trocknen wurde der Schwarzgehalt der Aufstriche durch Vergleich mit einer Grauleiter nach W. Ostwald[4]) festgestellt. Da manche Aufstriche einen schwach bläulichen

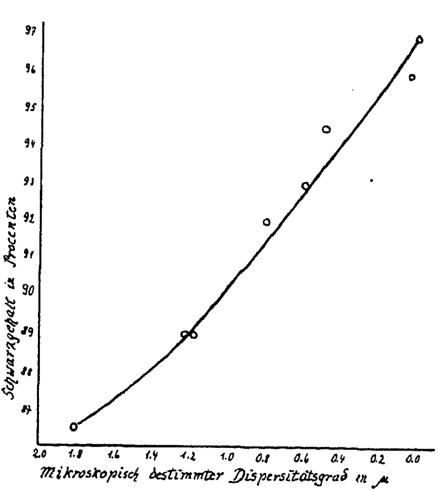


Fig. 44. Die Abhängigkeit der Deckkraft von Ruß vom Dispersitätsgrad (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).
Ordinate: Schwarzgehalt der Aufstriche in %.
Abszisse: Dispersitätsgrad in μ.

---

[1]) F. Ehrenhaft, Ber. d. Wien. Akad. **112**, 118 (1903); **114**, 115 (1905).
[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **35**, 377 (1908).
[3]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 99 (1922).
[4]) W. Ostwald, Farbenlehre (Leipzig 1919); Reclam's Universalbibliothek Nr. 6041; siehe auch Seite 108 ff.

Ton hatten, wurde durch ein Farbfilter (Blau Nr. 3) beobachtet. Dadurch erhält man den Weißgehalt und Vollfarbengehalt. Die Differenz gegen 100 ergibt den Schwarzgehalt in Prozent. Ordnet man die Ruße nach ihrem Schwarzgehalt, so erhält man die gleiche Reihenfolge wie bei der Ordnung nach ihrem Schüttvolumen oder der mikroskopischen Teilchengrößenbestimmung. Eine Ausnahme macht nur der amerikanische Gasruß. Dieser hat eine viel intensivere Schwarzfärbung, als nach seiner Teilchengröße zu erwarten war. Dies kann entweder durch einen an diesem Material immer wieder beobachteten kolloiden Anteil verursacht sein, oder durch seinen Gehalt an fettartigen Bestandteilen, der ihm ja auch den Namen Glanzruß eingebracht hat. Seinem ganzen sonstigen Verhalten nach (Benetzbarkeit, katalytische Wirksamkeit, elektrische Ladung) ist er auch sonst nicht mit den anderen Rußen zu vergleichen.

Die Fig. 44 zeigt die Abhängigkeit des Schwarzgehaltes von der Teilchengröße für die deutschen Ruße.

Neuerdings ist ein weiterer Beitrag zu der Frage der Abhängigkeit der Deckkraft vom Dispersitätsgrad erschienen. Green und Haslam[1]) untersuchten die Abhängigkeit der Deckkraft von Zinkoxydteilchen von der Teilchengröße. Es wurden interessante Übereinstimmungen zwischen dem Volumengewicht (s. § 30), der mikroskopisch gemessenen Teilchengröße und der Deckkraft gefunden, wegen deren Einzelheiten das Original einzusehen ist.

---

[1]) H. Green und G. S. Haslam, Ind. Engin. Chem. **19**, 53 (1927).

Zweites Kapitel.

Filtrations-Dispersoidanalyse.

§ 11. Die dispersoidanalytischen Siebmethoden.

Eine der einfachsten Methoden der Dispersoidanalyse ist die Bestimmung der Teilchengröße mittels Aussiebens. Dieses wird sowohl zu synthetischen als auch analytischen Arbeiten in großem Maßstabe industriell verwendet, hauptsächlich um ein Produkt bestimmter Korngröße herzustellen. Aus diesem Grunde ist eine große Anzahl von Sieben aller Art im Handel, die sich auch für Dispersoidanalysen im Laboratorium verwenden lassen.

1. Die Metallsiebe.

Zur Bestimmung grobdisperser Anteile verwendet man Metallsiebe. Diese können als Filterflächen gelochte Bleche haben (Lochsiebe) oder aus Drahtnetz bestehen (Drahtsiebe). Es ist selbstverständlich ein Unterschied in den Analysen-Ergebnissen zu erwarten, je nachdem man Loch- oder Drahtsiebe verwendet; ob allerdings die in bodenkundlichen Arbeiten erörterte Ansicht, daß der maximale Siebeffekt in Lochsieben bei kugelförmigen Teilchen, in Drahtsieben bei würfelförmigen erreicht wird, aufrechtzuerhalten ist, erscheint fraglich, denn diese Unterschiede würden nur dann zu erwarten sein, wenn die Lochsiebe tatsächlich genau kreisförmige, die Drahtsiebe genau quadratische Öffnungen hätten; dies ist aber nur bedingt der Fall. Vor allem sind die Unterschiede aber nicht so erheblich, daß man auf Grund von Siebversuchen durch Loch- und Drahtsiebe eine Entscheidung treffen könnte, ob man es mit kugel- oder würfelförmigen Teilchen zu tun hat, abgesehen davon, daß es wohl kaum Systeme mit genauer Kugel- oder Würfelform der dispersen Phase gibt.

In neuerer Zeit sind von F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn[1]) (auf Vorschlag von Wo. Ostwald) Drahtsiebe zur Dispersoidanalyse von Graphiten verwendet worden, die sich sehr gut bewährt haben. Nach Versuchen von v. Hahn eignen sich die als „Planktonsiebe“[2]) im Handel befindlichen Drahtsiebe vorzüglich zu Dispersoidanalysen. Diese haben nach dessen

---

[1]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 352 (1922).

[2]) Zu beziehen durch die Kosmosgesellschaft der Naturfreunde (Frankhsche Buchhandlung, Stuttgart, Pfizerstraße).

Messung[1]) die in der Tabelle 26 angegebenen Maschenweiten; unter Maschenweiten ist die Kantenlänge des Lumens zu verstehen.

Erheblich feiner sind Metallsiebe, die in der Tonindustrie verwendet werden. So sind dem Verfasser Phosphorbronzesiebe bekannt, die 60 μ Maschenweite haben[2]).

Tabelle 26.
Die Maschenweite von Metallsieben der Kosmosgesellschaft.

Kosmos	μ
2	1000
5	500
7	290
9	200
10	170
12	120

Metallgazen werden nach der Maschenzahl auf den laufenden Zoll numeriert; so ist z. B. die Gaze, die 30 Maschen auf den laufenden Zoll hat, Nr. 30 (Landwehr, s. u.).

Das eigentliche Sieben kann man nun auf verschiedene Weise vornehmen, je nach der Art des Dispersoides und je nach seinem weiteren Verwendungszweck. Man kann ein trocknes Produkt durchsieben — hierüber vergleiche sub 3 — oder man kann eine Aufschlämmung durch die Drahtsiebe bringen. Man verfährt hierzu so, daß man auf das Sieb eine abgewogene Probe des zu dispersoidanalysierenden Systemes bringt, und nun durch Einsenken des Siebes in eine mit einer indifferenten Flüssigkeit gefüllten Schale und darauffolgendes Heben das System „auslaugt"; die Pulveranteile, die feiner sind als die Maschenweite, gehen durch das Sieb hindurch und werden mit der Auslaugeflüssigkeit auf das nächstfeinere Sieb gebracht, wo man dieselbe Manipulation wiederholt. Mittels der „nassen" Methoden ist viel eher und genauer eine erschöpfende Filtration zu erzielen als mittels der „trocknen" Methode (s. sub 3); außerdem werden die Teilchen viel weniger mechanisch geschädigt (s. sub 6). Diesen Vorteilen steht der Nachteil gegenüber, daß die dispersen Systeme mit Flüssigkeiten in Berührung kommen und dadurch in ihrem Dispersitätsgrad verändert werden können. Die in § 4 angegebenen Vorsichtsmaßregeln sind hierbei streng zu beachten.

Für das Gebiet zwischen 120 μ (Kosmos 12) und 60 μ (Phosphorbronzesieb) stehen sowohl Drahtsiebe wie Seidengazesiebe zur Verfügung.

2. Die Seidengazen.

Da die feineren Drahtsiebe schwer zu beschaffen sind, verwendet man vielfach sog. Müllergaze, die in weitgehender Gleichmäßigkeit von den einschlägigen Firmen in feinster Abstufung geliefert werden. Wo. Ostwald und Wolski[3]) benutzten drei verschiedene Seidengazen zur Teilchengrößenbestimmung von Gips und bestimmten dabei die Maschenweite. F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn (l. c.) verwandten Seidengazen zur Disper-

[1]) F.-V. v. Hahn in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. III, Teil B, S. 464.

[2]) Zu beziehen durch das Chem. Laborat. für Tonindustrie, Berlin NW 21, Dreyerstr. 4. Genaue Angaben über lichte Maschenweite und Drahtdurchmesser sind für 18 Siebsorten (zwischen 1,5 mm und 60 μ Maschenweite) aus den Druckschriften der Firma zu ersehen.

[3]) Wo. Ostwald und P. Wolski, Koll.-Zeitschr. **27**, 88 (1920).

soidanalyse von Graphit. Die Tabelle 27 zeigt die Maschenweiten verschiedener Seidengazen der Kosmosgesellschaft.

Tabelle 27.
Die Maschenweiten von Kosmos-Seidengazen.

Seidengazen	Maschenweiten nach	
	Wo. Ostwald u. P. Wolski	F.-V. v. Hahn u. D. v. Hahn
IX	130 μ	—
XI	—	100 μ
XIII	87 μ	—
XVIII	—	80 μ
XX	74 μ	75 μ

Weitere Auskünfte über Seidengazen erhielt der Verfasser von Herrn W. Landwehr, Berlin, dem er auch an dieser Stelle bestens dankt. Hiernach werden die Seidengazen in außerordentlich feiner Abstufung hergestellt. Leider wird die Feinheit stets in „Fadenzahl“ pro Längeneinheit angegeben, meist in Zoll; nebeneinander finden sich die Angaben in österreichischem, preußischem, englischem und Pariser Zoll; hierauf muß man bei allen Angaben über verwendete Siebe achten. Zuerst haben die Schweizer Firmen, die die Hauptthersteller sind, Nummern eingeführt; diese sind mit Fadenzahl und Maschenweite [1]) in Tabelle 28 angegeben. Unter Fadenzahl ist die Zahl der Fäden pro 10 mm zu verstehen.

Die folgende Tabelle 29 ermöglicht die Vergleichung von Geweben verschiedener Provenienz. Je drei in einer Horizontale nebeneinander stehenden Bezeichnungen entsprechen jedesmal Gewebe gleicher Maschenweite.

Leider ist mit der Angabe der Fadenzahl für dispersoidanalytische Verwendung der Siebe nicht viel geholfen, da die Fadenstärke nicht angegeben ist. Seidengazen gleicher Fadenzahl gibt es nun in verschiedenen Ausführungen; je nach der Festigkeit des Fadens wird das Präparat mit 1, 1x, 1xx, 1xxx bezeichnet; die letzte Angabe bezieht sich auf „allerschwerste Qualität“, die wahrscheinlich die dicksten Fäden enthält.

Endlich spielt die Glätte des Fadens eine Rolle; der Siebeffekt eines Seidengazensiebes ist stets geringer als der eines Metalldrahtsiebes gleicher Maschenweite, da der glatte Metallfaden das Siebgut weniger zurückhält.

Aus den angeführten Gründen ist meist erforderlich, die Maschenweiten zu bestimmen; dies geschieht am besten mikroskopisch mit Hilfe eines Okularmikrometers. Auch mittels eines „Fadenzählers“, d. h. einer Lupe mit einer Blende, die die Betrachtung einer Fläche von genau 1 qcm gestattet, läßt sich die Maschenweite bestimmen, wenn man die Fadenzahl längs eines Zentimeters und die Fadendicke bestimmt. Über die einfache Rechnung siehe Wo. Ostwald und Wolski [2]).

---

[1]) Die Werte sind von Herrn W. Landwehr mikroskopisch gemessen worden, der die Zahlen dem Verfasser freundlicherweise zur Verfügung stellte.

[2]) Wo. Ostwald und P. Wolski, Koll.-Zeitschr. **27**, 88 (1920).

Tabelle 28.

Fadenzahl und Maschenweiten von Seidengazen (nach W. Landwehr).

1. Erste Schweizer Seidengazen.

Nr.	Fadenzahl	Qualität prima			Qualität X			Qualität XX			Qualität XXX		
		min.	max.	Mittel	min.	max.	Mittel	min.	max.	Mittel	min.	max.	Mittel
0000	7	1,299	1,278	1,244	1,200	1,296	1,248	1,218	1,275	1,247	1,218	1,263	1,241
000	9	0,840	0,924	0,882	0,900	0,930	0,915	0,900	0,942	0,921	0,850	0,888	0,869
00	11 1/2	0,674	0,731	0,702	0,678	0,735	0,707	0,665	0,737	0,700	0,719	0,750	0,735
0	15	0,508	0,528	0,518	0,491	0,518	0,505	0,480	0,552	0,506	0,489	0,519	0,503
1	19	0,400	0,413	0,407	0,396	0,416	0,406	0,380	0,416	0,398	0,374	0,405	0,590
2	21 1/2	0,359	0,391	0,365	0,302	0,362	0,332	0,296	0,368	0,332	0,318	0,347	0,333
3	23	0,334	0,349	0,342	0,305	0,345	0,325	0,289	0,325	0,307	0,385	0,330	0,308
4	24 1/2	0,286	0,312	0,299	0,275	0,295	0,285	0,249	0,308	0,279	0,273	0,299	0,286
5	26	0,258	0,288	0,272	0,229	0,289	0,259	0,274	0,290	0,282	0,282	0,290	0,286
6	29	0,242	0,256	0,249	0,197	0,239	0,218	0,229	0,250	0,240	0,240	0,274	0,257
7	32 1/2	0,202	0,232	0,217	0,204	0,222	0,215	0,203	0,250	0,217	0,221	0,249	0,235
8	34	0,210	0,220	0,215	0,182	0,206	0,194	0,186	0,209	0,198	0,192	0,209	0,201
9	38 1/2	0,162	0,178	0,170	0,164	0,182	0,173	0,152	0,170	0,161	0,175	0,197	0,186
10	43	0,144	0,160	0,152	0,124	0,139	0,132	0,134	0,146	0,140	0,154	0,181	0,168
11	46	0,115	0,136	0,126	0,119	0,136	0,128	0,128	0,137	0,155	0,126	0,140	0,133
12	49	0,117	0,134	0,126	0,110	0,130	0,120	0,112	0,126	0,119	0,117	0,124	0,121
13	51	0,112	0,119	0,116	0,111	0,120	0,116	0,113	0,118	0,116	0,116	0,119	0,118
14	55	0,104	0,115	0,110	0,096	0,107	0,102	0,099	0,109	0,104	0,110	0,116	0,113
15	58 1/2	0,095	0,107	0,101	0,089	0,099	0,094	0,090	0,097	0,094	0,099	0,108	0,104
16	62	0,078	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
17	64	0,07[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
18	66	0,077	0,086	0,082	0,078	0,085	0,082				0,080	0,089	0,085
19	67	0,079	0,089	0,084									
20	69	0,075	0,084	0,080	0,064	0,072	0,068						
21	73	0,065	0,073	0,069									
25	77 1/2	0,057	0,066	0,062									

2. Gries-Gazen.

Nr.	Qualität extra stark			Qualität XXX			Nr.	Qualität extra stark			Qualität XXX		
	min.	max.	Mittel	min.	max.	Mittel		min.	max.	Mittel	min.	max.	Mittel
14	1,512	1,556	1,554	1,509	1,581	1,545	46	0,422	0,442	0,452	0,360	0,416	0,386
16	1,377	1,412	1,395	1,227	1,368	1,298	48	0,391	0,424	0,408	0,381	0,402	0,392
18	1,218	1,307	1,263	1,090	1,221	1,156	50	0,374	0,400	0,387	0,351	0,378	0,365
20	1,059	1,102	1,081	1,051	1,084	1,068	52	0,350	0,375	0,363	0,327	0,372	0,350
22	0,936	0,984	0,970	0,930	0,969	0,950	54	0,323	0,358	0,341	0,316	0,371	0,344
24	0,863	0,897	0,880	0,843	0,882	0,865	56	0,288	0,351	0,320	0,284	0,330	0,307
26	0,789	0,825	0,807	0,714	0,792	0,753	58	0,295	0,326	0,310	0,268	0,301	0,285
28	0,723	0,759	0,741	0,718	0,744	0,751	60	0,269	0,318	0,294	0,250	0,294	0,272
30	0,690	0,750	0,720	0,686	0,703	0,695	62	0,260	0,310	0,285	0,257	0,282	0,270
32	0,654	0,674	0,664	0,598	0,624	0,611	64	0,248	0,291	0,270	0,250	0,264	0,257
34	0,597	0,621	0,609	0,581	0,614	0,598	66	0,242	0,274	0,258	0,240	0,259	0,250
36	0,542	0,588	0,565	0,539	0,555	0,547	68	0,262	0,279	0,271	0,226	0,253	0,240
38	0,524	0,565	0,545	0,516	0,542	0,529	70	0,236	0,263	0,250	0,212	0,225	0,219
40	0,458	0,507	0,483	0,498	0,520	[illegible]	72	0,229	0,252	0,241	0,197	0,220	0,209
42	0,475	0,494	0,485	[illegible]	[illegible]	[illegible]	74	0,218	0,239	0,729			
44	0,413	0,465	0,439	0i431	0,437	0,434							

Tabelle 29.

Vergleichswerte für Schweizer Seidengaze, französische Seidengaze und Metallgewebe (nach W. Landwehr).

Nr. der Schweizer Seidengaze	Nr. der französischen Gaze	Nr. der Metallgewebe	Nr. der Schweizer Seidengaze	Nr. der französischen Gaze	Nr. der Metallgewebe
0000	20	18	8	100	80
000	25	20	9	110	100
00	30	26	10	120	110
0	40	32	11	130	120
1	50	40	12	140	125
2	55	45	13	150	130
3	60	50	14	160	140
4	65	55	15	170	
5	70	60	16	180	
6	80	64	17	190	
7	90	70	18	200	

3. Die Siebapparaturen.

Die apparative Anordnung der Siebe richtet sich ganz nach den Mengenverhältnissen der zu untersuchenden Systeme. Die erwähnten Kosmosplanktonsiebe sind an konische Metallränder angelötet, so daß ein becherähnlicher Raum zur Aufnahme des zu untersuchenden Pulvers vorhanden ist. Die Kosmos-Seidengazen werden, leicht auswechselbar, mittels Gummiband an derartige Metallränder befestigt.

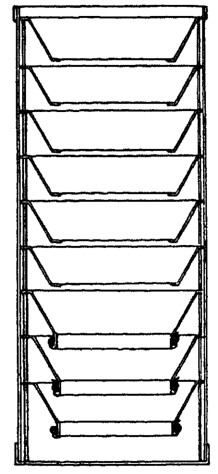


Fig. 45. Siebzylinder (nach F.-V. v. Hahn). In einem Blechzylinder mit abnehmbarem Boden und Deckel sind übereinander drei Seidengazen- u. sechs Drahtsiebe eingesetzt. Zwischen den Siebrändern Blechstreifen.

Mittels Schüttelns von Hand oder durch Aufbringen auf eine Schüttelmaschine wird das Pulver durch Sieben zerlegt. Sehr praktisch erwies sich eine Anordnung der Siebe in einer Metallhülse übereinander in der Art von Fig. 45; hier sind 6 Drahtsiebe und 3 Seidengazensiebe übereinandergestellt, so daß die Fraktion, die durch ein Sieb hindurchgeht, sofort auf das nächstfeinere fällt[1]).

Eine quantitative Dispersoidanalyse wird nun mittels Siebens so ausgeführt, daß auf das gröbste Sieb eine gewogene Menge (z. B. 5 g) aufgebracht wird und nach Beendigung des Siebens, d. h. dann, wenn bei weiterem Schütteln nichts mehr durch die Siebe hindurchgeht, durch Wägen bestimmt wird, wieviel auf jedem Sieb zurückgeblieben ist.

[1]) Ähnliche „Normal-Siebbüchsen" in sehr praktischer Dimension liefert z. B. das Chem. Laborat. f. Tonindustrie, Berlin NW 21, Dreyerstr. 4.

Größere Apparaturen sind von Fleischer und Stutzer[1]) vorgeschlage worden. Nach König[2]) ist die Verwendung des v.Weinzierlschen Appa rates[3]) besonders empfehlenswert, dessen Prinzip in Fig. 46 dargestellt is

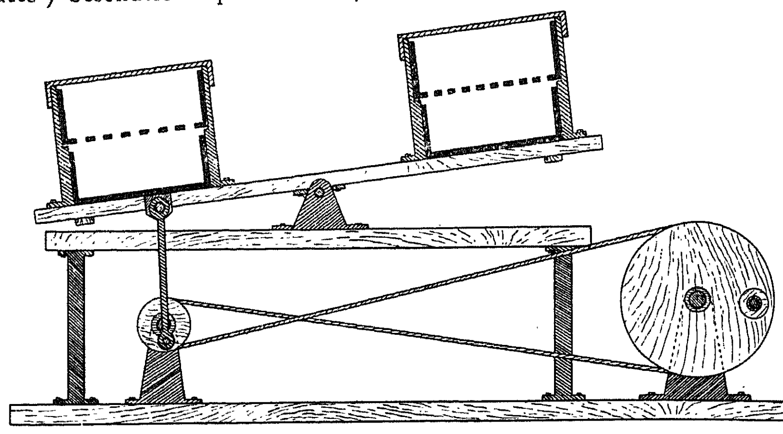


Fig. 46. Der Siebapparat v. Weinzierls.
Die in die Trommeln eingesetzten Siebe haben verschiedene Porenweiten.

4. Die Bodenanalyse.

Über die Verwendung von Siebmethoden zur Bodenanalyse führ Mitscherlich folgendes aus[4]):

„Die mittlere Korngröße der festen Bodenteilchen läßt sich nur bis z einem Korndurchmesser von ca. 0,25 mm noch mit ziemlicher Sicherhei bestimmen. Da aber gerade die feinsten festen Teilchen, die kolloidale Natur sind, hauptsächlich für die Ko- und Adhäsion der festen Boden teilchen in Betracht kommen, so hat die Feststellung der festen Boden teilchen von einer Korngröße von $>$ 0,25 mm Durchmesser hier, wie übe haupt, pflanzenphysiologisch nur sehr geringen Wert.

„Trotzdem wollen wir sehen, wie die mittlere Korngröße der gröbere Bodenbestandteile zu bestimmen ist.

„Man schlämmt hierzu am besten den Boden nach und nach durc Siebe von 2,5 → 2,0 → 1,5 → 1,0 → 0,5 → 0,25 mm Lochdurchmesser hi durch, trocknet die reingespülten Sandkörner und stellt ihr jeweiliges G wicht fest. Von jedem Siebsortiment bestimmt man das Tausendkor gewicht. Hieraus ergibt sich die Anzahl der Körner in jedem Siebsortime

[1]) A. Stutzer und M. Fleischer, zit. nach J. König (siehe Anm. 3); d Apparate werden von den Firmen Aug. Fr. Weiland in Bremen bz C. Gerhardt in Bonn hergestellt.

[2]) J. König, Die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoff 4. Aufl., 212 (Berlin 1911).

[3]) v. Weinzierl, zit. nach J. König (l. c.); der Apparat wird von d Firma Lenoir & Forster, Wien IV, Waaggasse 5, hergestellt.

[4]) E. A. Mitscherlich, Bodenkunde f. Land- u. Forstwirte. 2. Auflag 45 ff. (Berlin 1913).

von > 2,5 mm bis > 0,25 mm Durchmesser, bzw. die Anzahl aller Körner von > 0,25 mm Durchmesser und, da das Gewicht bekannt ist, das mittlere Gewicht des einzelnen Kornes. Mittels der Feststellung des spezifischen Gewichtes erhält man sodann das mittlere Volumen eines Kornes oder die Korngröße. Es ist erforderlich, das Tausendkorngewicht der verschiedenen Siebsortimente festzustellen, da ohne das Absieben des Bodens in verschiedene Kornsortimente der Fehler der Probeentnahme bei diesen Bestimmungen zu groß würde.

„Die Siebmethode selbst gibt — entgegen der heute noch vielfach verbreiteten Annahme — keinen sicheren Anhalt für die Korngröße eines Sandes usw. Sie würde es nur dann tun, wenn alle festen Bodenteilchen Kugelgestalt hätten. Auch würde ein Vergleich der verschiedenen Gewichtsmengen der gleichen Kornsortimente verschiedener Bodenarten selbst dann nur berechtigt sein, wenn alle Bodenteilchen aller Bodenarten das gleich spezifische Gewicht hätten.

„Theoretisch kann ein Teilchen, z. B. von zylindrischer Gestalt, um durch ein Loch von bestimmtem Durchmesser hindurchzufallen, zunächst unbegrenzt groß sein. Es muß nur dementsprechend lang sein und eine dem Loch entsprechend kleinere Querschnittsfläche besitzen. In Wirklichkeit wird die Grenze der größten, durch ein bestimmtes Loch durchsiebbaren Körner angenähert gleich der Kugel sein, welche fast den gleichen Radius wie das Siebloch besitzt. Die Kleinheit der durch ein Siebloch noch soeben absiebbaren Körner kann theoretisch gleichfalls unbegrenzt sein. Solche Körner sind z. B. zylindrische, unbegrenzt dünne Scheibchen von angenähertem Durchmesser des Loches. Auch in Wirklichkeit ist beim Absieben diese untere Grenze sehr weit. So lassen sich durch ein Rundlochsieb von bestimmtem Lochdurchmesser sowohl kugelförmige Teilchen wie auch Quarzsplitter von muschelförmigem Bruch absieben, vorausgesetzt, daß beide angenähert den Durchmesser des Siebloches besitzen. Das Sieb sondert also den Sand nicht nur nach der Größe der Teilchen, sondern auch nach der Form!

„Wenn man auch beim Sieben eines bestimmten Sandes einen gewissen Anhalt für die verschiedenen Korngrößen der einzelnen Sandkörner gewinnen kann, da diese im gedachten Fall den gleichen Ursachen ihre Entstehung verdanken und somit ähnlich geformt sein werden, so hört sofort ein Vergleich der sog. „Korngrößen" auf, sobald wir Sande verschiedenen Ursprunges absieben und ihre Siebprodukte vergleichen.

„Um dies zu veranschaulichen, habe ich einen scharfkantigen Seesand und einen aus Boden ausgewaschenen Alluvialsand durch verschiedene Rundlochsiebe abgesiebt und dann das mittlere Korngewicht und das mittlere Kornvolumen der einzelnen Sortimente bestimmt. Das mit Hilfe der pyknometrischen Methode festgestellte spezifische Volumen betrug beim Seesand 0,378, beim anderen Sande 0,377. — Der Seesand war vorher, um ihn von Muschelresten zu befreien, mit Salzsäure ausgewaschen worden."

Die Volumina gleicher Siebdifferenzen bei den beiden Sandsorten sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Tabelle 30. Die Ergebnisse der dispersoidanalytischen Aussiebung zweier Sande (nach A. Mitscherlich).

Anzahl der gewogenen Körner	Siebdifferenz	Gewichte in g		Gewicht eines Kornes in mg		Volumen eines Kornes in cmm	
		Seesand	Alluvialsand	Seesand	Alluvialsand	Seesand	Alluvialsand
Je 150	2,5—2,0	0,619 0,563	1,548 1,523	3,94	10,24	1,49	3,86
Mittel		0,591	1,536				
Je 500	2,0—1,5	0,844 0,847	2,734 2,549	1,69	5,28	0,639	1,99
Mittel		0,845	2,642				
Je 500	1,5—1,0	0,335 0,350	0,754 0,781	0,684	1,54	0,259	0,579
Mittel		0,343	0,768				
Je 500	1,0—0,5	0,0989 0,0952	0,354 0,337	0,194	0,691	0,073	0,261
Mittel		0,0971	0,346				
Je 500	0,5—0,25	0,0433 0,0446	0,0287 0,0289	0,088	0,058	0,033	0,022
Mittel		0,0440	0,0288				

„Derartige Differenzen bilden durchaus keine Extreme, wie dies Eberhart[1]) hinzustellen suchte; ergaben doch einige von Zander[2]) untersuchte Sande aus anderen Bodenärten noch größere Unterschiede und selbst bei Krume und Untergrund der gleichen Probestelle bereits ganz enorme Abweichungen. Danach betrug das Volumen eines mittleren Sandkornes von der gleichen Siebdifferenz in Kubikmillimetern:

Tabelle 31. Vergleiche der Dispersoidanalyse nach der Siebmethode bei fünf Sandproben (nach H. Zander).

Siebdifferenz mm	Seesand	Alluvialsand	Sand aus Juditten	Sand aus Rauschen	
				Krume	Untergrund
1,5—1,0	0,259	0,579	—	0,748	—
1,0—0,5	0,073	0,261	0,639	0,176	0,145
0,5—0,25	0,033	0,022	0,152	0,078	0,051

„Man erhält durch Absieben verschiedener Bodenarten durch die gleichen Siebe Teilchen von verschiedener mittlerer Größe. Mithin ist

[1]) C. Eberhart, Fühlings landw. Zeitung 58, 176 (1909).
[2]) H. Zander, ibid. 59, 95 (1910).

die Siebmethode zur Bestimmung der Korngröße des Bodens unbrauchbar, da sie nicht bei verschiedenen Bodenarten vergleichbare Resultate liefert.

„Daß die Siebmethode auch an und für sich nicht den exakten Methoden zuzuzählen ist, zeigen Untersuchungen von Koettgen[1]), welcher beim Absieben verschiedener Proben des gleichen Bodens wahrscheinliche Fehler bis zu $\pm 11\%$ der gemessenen Größe feststellte. Hieran ist einmal der Mischungsfehler der Bodenprobe schuld; ferner kann aber ein Boden nie so durch ein bestimmtes Sieb abgesiebt werden, daß nicht bei weiterem Absieben einzelne, und zwar gerade gröbere Bodenteilchen, welche zufällig in die passende Falllage zum Siebloch kommen, noch durch das Sieb hindurchgehen. Die Resultate der Siebmethode werden so bis zu einem gewissen Grad auch durch den Versuchsansteller, d. h. durch dessen Ausdauer beim Absieben und durch die Art des Schüttelns beeinflußt. Jedoch wäre der Mischungsfehler durch Anwendung größerer Bodenproben geringer zu gestalten und dieser subjektive Fehler immerhin gering anzuschlagen, wenn die Methode nur sonst den an sie gestellten Bedingungen genügen würde.

„Geringer werden naturgemäß die Fehler der „Korngrößenbestimmung" durch die Siebmethode, wenn man nur wenige Korngrößen damit feststellt, etwa nach dem Vorbilde Atterbergs[2]) die Siebprodukte $< 0,2$ mm, 0,2 bis 2 mm, > 2 mm; daß auch diese Grenzwerte naturgemäß ganz willkürliche sind, ersieht man am besten daraus, daß sie von Atterberg selbst erst kurze Zeit nachher um 50% erhöht und dann bald wieder um den gleichen Betrag erniedrigt wurde. Immerhin dürfte es, wenn man die Methode durchaus beibehalten will, trotzdem man sich ihrer Fehler bewußt ist, empfehlenswert sein, hier dem Vorgehen dieses Forschers zu folgen."

5. Technische Beispiele.

In den verschiedensten Industrien wird die dispersoidanalytische Begutachtung mittels Aussiebens verlangt.

Nach König[3]) wird z. B. von Zementfabriken verlangt, daß ihr Produkt folgenden Ansprüchen genügt: Man siebt durch 3 Siebe von 4900, 2500 und 900 Maschen auf 1 qcm (bzw. 70, 50 und 30 auf den laufenden Zentimeter) und erlaubt eine Toleranz von 1—2% Rückstand auf dem gröbsten und 20% Rückstand auf dem feinsten Sieb. Zur Messung sollen 100 g verwendet werden.

Bei Knochenmehl sind 3 Siebe üblich (König)[4]), nämlich von 1089, 484 und 256 Maschen pro Quadratzentimeter (bzw. 11, 5, 2,5 pro Zentimeter); man soll 50—100 g dispersoidanalysieren.

---

[1]) P. Koettgen, zit. nach É. A. Mitscherlich (l. c.).

[2]) Atterberg, Chem.-Ztg. **1905**, 29; Landw. Vers.-Stat. **69**, 93, 141 (1908); Intern. Mitt. f. Bodenkunde **2**, 317 (1912).

[3]) J. König, Die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 4. Aufl., 151 (Berlin 1911).

[4]) J. König (l. c.), 206.

Bei Malz siebt man nach König[1]) durch 3 Siebe mit 2,3, 2,5 und 2,2 cm Schlitzweite 5 Minuten lang unter Anwendung der Vogelschen Sortiersiebvorrichtung (100 g sind anzuwenden).

Bei Getreidekörnern nennt man „klein“ solche, die das 1-mm-Sieb passieren, „mittelgroß“ jene, die erst bei Anwendung eines Siebes von 1,25 mm Lochweite abgesiebt werden können; „groß“ alle übrigen[2]).

Als Beispiel einer feineren Dispersoidanalyse seien die Messungsergebnisse wiedergegeben, die F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn[3]) bei dem Aussieben von Graphiten erhielten.

Tabelle 32.
Die Filtrations-Dispersoidanalyse von Graphiten (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Bezeichnung	Drahtsiebe				Seidengazen			Filter
	7 290 μ	9 200 μ	10 170 μ	12 120 μ	XI 100 μ	XVIII 80 μ	XX 75 μ	1450 5 μ
EB 1	0,767 *15,3*	3,805 *76,2*	0,274 *5,5*	0,107 *2,1*	0,050 *1,0*	0,000 *0,0*	0,000 *0,0*	0,000 *0,0*
EB 2	0,202 *5,1*	0,233 *5,9*	1,340 *36,5*	1,692 *42,2*	0,073 *1,9*	0,255 *6,2*	0,040 *1,2*	0,000 *0,0*
EBKf	0,006 *0,1*	0,825 *16,7*	0,050 *1,0*	2,892 *58,8*	0,950 *19,2*	0,057 *1,3*	0,048 *0,9*	0,032 *0,8*
EBSt	0,020 *0,5*	0,115 *2,6*	0,020 *0,5*	0,232 *5,2*	0,077 *1,7*	0,899 *20,5*	0,405 *9,0*	2,615 *58,4*
EBPd	0,000 *0,0*	0,027 *0,6*	0,030 *0,6*	0,645 *13,7*	0,921 *19,5*	0,248 *5,3*	0,230 *4,9*	2,610 *55,5*

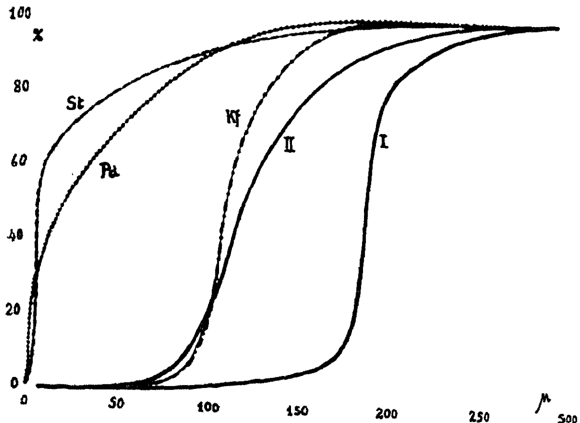


Fig. 47. Siebkurven für Graphite (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Ordinate: Gewicht der betreffenden Fraktion in Prozenten der Gesamtmenge).
Abszisse: Dispersitätsgrad.
St = Staub; *Pd* = Puder; *Kf* = Kleinflinz; II = Flinz II; I = Flinz I.

Die Zahlen in der ersten Reihe jedes Produktes geben die Gewichtsmengen in g an, die nach den betreffenden Sieben liegengeblieben sind, bei 5 g Ausgangsma-

[1]) J. König, l. c., S. 157.

[2]) J. König, l. c., S. 503; die Siebe sind von Ad. Zwicker, Kiel, Dänische Str. 23 bis 25, zu beziehen.

[3]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 352 (1922).

terial; die kursiv gedruckten Zahlen der zweiten Reihe die Prozentzahl, wieviel von 100 Teilen des Ausgangsproduktes zurück liegengeblieben sind. Diese Zahlen sind in Fig. 47 graphisch dargestellt.

6. Die Fehlerquellen.

Die Fehlerquellen der Dispersoidanalyse mittels Aussiebens können in der Methode als solcher und in der apparativen Unzulänglichkeit begründet sein.

Zu ersteren Fehlern gehört vor allem die mechanische Beanspruchung des Untersuchungsgutes. Es ist eine allgemeinbekannte Tatsache, daß es sehr schwierig, ja fast unmöglich ist, ein Pulver im trocknen Zustand so erschöpfend abzusieben, wie es für dispersoidanalytische Zwecke nötig ist; immer wieder wird man einen feindispersen Anteil finden, der durch das Sieb hindurchgeht. Aus dem Umstand, daß diese Beobachtung hauptsächlich bei Metallfiltern gemacht werden kann, ferner, daß von einem bestimmten Zeitpunkt an pro Zeiteinheit immer wieder die gleiche, sehr geringe Menge durch das Sieb passiert, ist zu schließen, daß dieser feindisperse Anteil nicht ursprünglich im Sieb vorhanden war, sondern durch mechanische Zerkleinerung durch den Siebakt entsteht. Man findet auch, daß bei spröden Stoffen (Kochsalz usw.) ein größerer Anteil auftritt als bei weichen (Schwefel usw.).

Weiter kann man solche Stoffe nicht durch Absieben dispersoidanalysieren, die zu Klumpenbildung neigen; in vielen Fällen schafft scharfes Trocknen allerdings Abhilfe, aber dieses ist oft nicht ohne Einfluß auf den Dispersitätsgrad (siehe § 4, S. 28).

Andere Substanzen laden sich durch mechanische Behandlung leicht elektrisch auf; dann verstäubt ein so erheblicher Anteil der dispersen Phase, daß die Methode ungenau wird. Selbst bei zugedeckten Sieben bekommt man das disperse Material nicht durch das Sieb hindurch, da dieses, besonders bei Seidengazen, ebenfalls die Teilchen abstößt.

Auch chemisch können die dispersen Substanzen verändert werden. Der Verfasser beobachtete „oligodynamischen“ Einfluß des Metalles, als er versuchte, Systeme, die durch das angeführte Phosphorbronzesieb gegangen waren, bei bakteriologischen Arbeiten weiter zu verwenden.

§ 12. Die dispersoidanalytische Filtration.

1. Die Papierfilter.

Im Gegensatz zu den erwähnten Seidengazefiltern, die ausschließlich zum Aussieben von Pulvern bestimmt sind, lassen sich in Papierfiltern nur Aufschlämmungen, also flüssige Systeme untersuchen. Hat man Systeme vor sich, deren Teilchen feiner sind als 65 μ (Porenweite der feinsten Siebe), so kann man ihren Dispersitätsgrad durch Filtrieren zunächst qualitativ

ermitteln. Man bedient sich hierzu der Papierfilter; von den Papieren der Firma Schleicher & Schüll in Düren (Rhld.) sind die Porenweiten von mehreren Autoren ermittelt worden (siehe Tabellen 33 und 34); über die Porenweiten der Filtrierpapiere der Firma Macherey, Nagel & Co., Düren (Rhld.) ergibt ein Gutachten[1]), daß die Durchlaufgeschwindigkeit[2]) für 100 ccm Wasser folgende Werte hat: Filter W 35 Sek., m 92 Sek., d 390 Sek. und dd 403 Sek. Die Kenntnis der Porenweite der Papierfilter hat natürlich eine große Bedeutung. Zum Beweis dessen, daß die Filterwirkung tatsächlich von der Porenweite abhängt, sei ein Versuch Wo. Ostwalds[3]) angeführt, der zeigte, daß man eine schwach angesäuerte blauviolette Kongorubinlösung dergestalt durch Filtrierpapiere fraktionieren kann, daß sie durch gewöhnliches Filtrierpapier (etwa Schleicher & Schüll Nr. 597 mit 2,9 μ Porenweite) hindurchläuft, durch ein feineres Papier (Nr. 602 extra hart mit 1,5 μ Porenweite) aber in einen blauen Anteil, der zurückgehalten wird, und ein rotes Filtrat zerlegt werden kann.

Zur Beurteilung der Porenweiten von Filtrierpapier stehen im wesentlichen fünf Methoden zur Verfügung: a) Kapillaranalyse, b) Filtrationsgeschwindigkeit, c) Durchwachsen von Bakterien, d) Minimaldruck, mit welchem Luft durch das feuchte Filter gepreßt werden kann, e) Deformation von Öltröpfchen. Da man die drei letztgenannten Methoden vor allem zur Bestimmung der Porengröße von Ultrafiltern verwendet, werden sie im nächsten Paragraphen dargelegt (s. S. 176).

Eine interessante Ableitung der Porengröße von Filtrierpapier aus der Steiggeschwindigkeit von Flüssigkeiten in diesen gab Lukas[4]) an; die Methode ergibt allerdings nur relative Werte, d. h. zu dieser Methode muß die Porenweite eines Filters bekannt sein, evtl. mittels anderer Methoden festgestellt sein. Der Aufstieg von Flüssigkeiten in Filtrierpapier in der Anordnung Goppelsröders[5]) gehorcht nach Wo. Ostwald[6]) den Bedingungen einer Gleichung von der Art der bekannten Adsorptionsformel, und zwar in der Gestalt:

$$s = K \cdot t^m,$$

worin s die von der Flüssigkeit in der Zeit t zurückgelegte Aufstiegstrecke und K und m Konstante sind. Nun zeigte Lukas, daß man durch Logarithmieren der Gleichung eine neue Gleichung erhält,

$$\log s = m \log t + \log K,$$

die die Gleichung einer geraden Strecke darstellt, „worin log K das Stück

---

[1]) Gutachten des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem vom 8. Oktober 1925; siehe Druckschrift der Firma Macherey, Nagel & Co.

[2]) Die Filtrationsgeschwindigkeit ist nach S. 177 ein Maß für die Porenweite.

[3]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1. Auflage, 24 (Dresden 1920).

[4]) R. Lukas, Koll.-Zeitschr. **21**, 192 (1917).

[5]) F. Goppelsröder, Verh. d. Naturf.-Ges. zu Basel **19**, Heft 2 (1907).

[6]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **2**, Suppl.-Heft II (1908).

der Ordinate ist, welches die Gerade herausschneidet, und m die Tangente des Winkels ist, den die Gerade mit der Abszisse bildet". Aus weiteren Ableitungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ergibt sich nun, daß die Aufstiegkonstante K den Porenweiten bzw. einer Potenz derselben proportional anzunehmen sind. „Für zwei Papiere mit den Konstanten K_1 und K_2 und den Porenweiten d_1 und d_2 gilt danach die Gleichung

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^n."$$

Hierbei ist es belanglos, welche Flüssigkeit man zur Bestimmung der Aufstiegskonstante wählt, nur muß man K_1 und K_2 mit derselben Flüssigkeit bestimmen. Die Werte von Bechhold und Lukas sind in Tabelle 33 wiedergegeben.

Tabelle 33.
Die Porenweiten von Papierfiltern
(Schleicher & Schüll, Düren, Rhld.).

Filter	nach H. Bechhold μ	nach R. Lukas μ
1450	—	4,8
598	3,3	3,3
597	—	2,9
602 hart	—	2,2
566	1,7	1,6
602 extra hart	1,5	(= 1,5)

Eine andere Methode zur Bestimmung der Porenweite von Filtern, nämlich diejenige mittels Messung der Filtrationsgeschwindigkeit, die von Bechhold gefunden wurde, ist in § 13 besprochen, da sie hauptsächlich zur Eichung von Ultrafiltern Verwendung findet. — Nach Lukas (l. c.) besteht zwischen der Aufstiegkonstante K und der Filtrationsgeschwindigkeit v auch ein Zusammenhang, der sich durch die empirische Formel $K = v^{0,268}$ ausdrücken läßt. Hiernach kann man auch die Porenweite durch die Filtrationsgeschwindigkeit ausdrükken, so daß diese empirische Ableitung die theoretische Bechholds bestätigt. Der Verfasser hat — nach unveröffentlichten Versuchen — auf Grund der Untersuchungen von Lukas diese

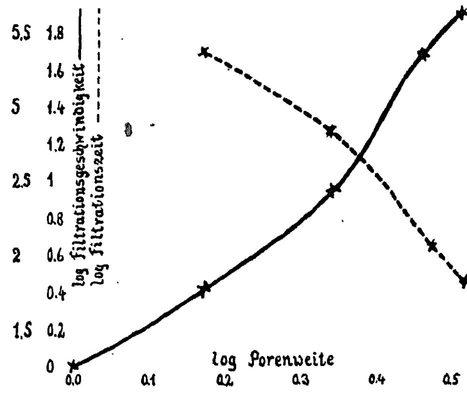


Fig. 48. Die Eichung von Papierfiltern mittels Messung der Filtrationsgeschwindigkeit (F.-V. v. Hahn).

Ordinate: Filtrationsgeschwindigkeit (ausgezogene Kurve) und Filtrationszeit (gestrichelte Kurve).
Abszisse: Porenweite.
Beide Koordinaten in logarithmischem Maßstab.

Meßart nachgeprüft und gefunden, daß man auch ohne die Rechnung Bechholds mittels graphischer Darstellung die Porenweiten von Papierfiltern gut aus den Filtrationsgeschwindigkeiten relativ ersehen kann, d. h. für die absoluten Werte ist die Kenntnis der Porengröße eines Filters erforderlich, die evtl. mit anderen Methoden bestimmt werden muß. Fig. 48 zeigt die Abhängigkeit der Porenweite d von der Filtrationsgeschwindigkeit v, die angibt, wieviel Kubikzentimeter durch das Filter in einer Minute (bei konstantem Druck) hindurchtreten. Diese Zahl, oder der reziproke Wert a, der angibt, in wieviel Sekunden 100 ccm der Flüssigkeit durch das feuchte Filter durchlaufen (gestrichelte Linie in Fig. 48), ist am leichtesten im Laboratorium zu ermitteln. Die „Eichkurve" wird am besten logarithmisch dargestellt, wie es in der Figur geschehen ist.

Nach dieser Methode hat der Verfasser für eine Anzahl weiterer Filterpapiere die Porengröße ermittelt und weiterhin bestimmt, wie groß die Abweichungen in der Porenweite für Filter mit gleicher Bezeichnung sind. Als Apparatur diente ein Zsigmondy-Bachmannscher Filtrationsapparat (s. S. 168) mit 18,086 qcm Filterfläche und einem Filtrationsdruck von 3 cm Wassersäule. Zur Untersuchung kamen Filtrierpapiere der Firma Schleicher & Schüll in Düren, deren Lieferzeit zwei Jahre auseinanderliegt. Die Tabelle 34 zeigt die Durchlaufszeiten und die aus ihnen unter Zugrundelegung des Lukasschen Wertes 2,2 μ für Filter 602 hart errechneten Porenweiten.

Tabelle 34.
Die Variationsbreite der Porenweiten von Papierfiltern.

Bezeichnung: Schleicher & Schüll, Düren, Rhld.	I. Probe		II. Probe	
	Durchlaufszeit in Sek.	Porenweite in μ	Durchlaufszeit in Sek.	Porenweite in μ
595 Rundfilter	162	2,62	149	2,67
Bogen	228	2,47	152	2,66
589 1 Schwarzband	80	3,58	116	2,89
2 Weißband	118	2,84	145	2,69
3 Blauband	347	2,34	241	2,45
597 Bogen	116	2,89	82	3,54
Rundfilter	83	3,54	81	3,54
575	127	2,80	198	2,52
590	68	4,17	60	6,02
598	90	3,31	80	3,58
602 hart	522	(2,20)	399	2,27

Man sieht aus der Tabelle, daß die Abweichungen für einige Filtrierpapiersorten sehr erheblich ist, so z. B. für 575, 590 usw., so daß die Forderung berechtigt erscheint, daß man sich vor jeder Ausführung einer Dispersoidanalyse mittels Papierfilters von der Porengröße des zur Verwendung gelangenden Papiers überzeugen soll.

Auch Hebler[1]) macht bei der Wiedergabe der Bechhold-Lukasschen Werte die Einschränkung: „Die Zahlen gelten nur für die untersuchten Papiersorten."

Es ist nunmehr zu erörtern, welche Fehlerquellen in der Dispersoidanalyse mittels Filtration zu berücksichtigen sind. Der Mechanismus der Filtration ist zunächst etwa der gleiche wie bei dem Aussieben: Die Teilchen, die größer sind als die Filterporen, werden mechanisch zurückgehalten. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß längliche Teilchen durch ein Filter hindurchgehen können, dessen Poren kleiner sind als die längste Achse der Stäbchen, denn die Teilchen stellen sich mit der längsten Achse parallel zur Stromrichtung, so daß die Teilchen durch die Poren hindurchgleiten können; wenn also ein System z. B. durch Filter 597 unzersetzt passiert, so ersieht man daraus zunächst nur, daß zwei Dimensionen der dispersen Teilchen kleiner sind als 2,9 μ.

Zu dem mechanischen Moment tritt aber ein weiteres bei der Filtration hinzu; das ist die Adsorption der dispersen Phase an das Filtermaterial. A priori läßt sich diese Adsorption nicht bestimmen; wie aus den Untersuchungen von Sahlbom und Fichter[2]) hervorgeht, hängt sie unter anderem von der elektrischen Ladung der Teilchen ab, denn das gegen Wasser negativ geladene Filtrierpapier hält durch elektrostatische Anziehung die positiv geladenen kolloiden Teilchen stärker zurück als die negativen. Außerdem wirkt nach Holderer[3]) die Reaktion des zu filtrierenden Systems auf die Adsorption ein. Man hat also, ehe man eine quantitative Dispersoidanalyse mittels Filtrieren anstellen will, zunächst in einem Vorversuche (durch Analysieren des Filters nach einer Probefiltration) festzustellen, ob nach oberflächlichem Abwaschen in dem Filter wesentliche Mengen von der dispersen Phase zurückgehalten werden; oder man bestimmt, ob eine Konzentrationsänderung des dispersen Systems eintritt, wenn man es einige Zeit mit Filtrierpapierschnitzel schüttelt. Falls dieser Vorversuch eine Adsorption ergibt, läßt sich das disperse System nicht mittels Filtration dispersoidanalysieren.

Ein anderer Fehler ergibt sich durch die sog. Autofiltration. Wenn sich auf dem Papierfilter eine größere Niederschlagsmenge ansammelt, wirkt diese ihrerseits als ein Filter, dessen Porenweite sich der Kontrolle entzieht (s. weiter unten). Im Gegensatz zu der Filtration, wie sie im Verlauf der quantitativen chemischen Analyse üblich ist, kommt es bei der dispersoidanalytischen Filtration auf die ersten durchgehenden Anteile an. Wenn man zunächst qualitative Angaben erstrebt, beurteilt man in den ersten Kubikzentimetern des Filtrates die An- oder Abwesenheit der

[1]) F. Hebler, im Handb. d. Kolloidchem. Technologie, herausgegeben von R. E. Liesegang (Dresden 1927).

[2]) F. Fichter und N. Sahlbom, Verh. d. Naturf.-Ges. zu Basel **21** (1910); N. Sahlbom, Koll.-Beih. **2**, 79 (1910).

[3]) M. Holderer, Compt. rend. **150**, 790 (1910).

dispersen Phase. Die quantitative Dispersoidanalyse ist so anzustellen, daß man entweder im Filtrat die Konzentration der dispersen Phase ermittelt oder den Filterrückstand (nach Trocknen oder Veraschen des Filters, je nach der Resistenz der dispersen Phase gegenüber Erhitzen bzw. Glühen) gravimetrisch, oder nach Auflösen mit chemischen Methoden, oder im biologischen Tierversuch bestimmt. Hierbei ist besonders darauf zu achten, daß alle Teilchen, die kleiner als die Filterporen sind, auch tatsächlich durch diese hindurchgehen; dies ist nur durch ein sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages möglich, wobei dieser an allen Stellen vom Filtrierpapier abgespült und aufgeschlämmt werden muß; hierbei ist jedoch die mögliche Veränderung des Dispersitätsgrades des Niederschlages durch das Waschwasser zu berücksichtigen (s. § 4).

2. Die Porzellan- und Glasfilter.

In neuerer Zeit sind von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin und von den Glaswerken Schott & Gen. in Jena Filter in den Handel gebracht worden, die in vorzüglichster Weise dispersoidanalytisch verwendbar erscheinen. Es handelt sich um keramische Massen, die durch Zusammensintern feinster Pulver aus Porzellan bzw. Glas hergestellt werden. Nach § 33 steht der Hohlraumdiameter eines geschütteten Pulvers mit der Größe der Pulverkörner im Zusammenhang; verwenden die Hersteller feinste Pulver, so erhalten sie auch die engsten Zwischenräume. Je mehr die Pulver dem Idealzustand absoluter Isodispersität nahekommen, desto gleichmäßiger wird auch die Porenweite der Filterplatten.

Die Sinterung hat nur den Zweck, die Pulverkörnchen an der Berührungsstelle miteinander zu verkleben.

Die Porengröße der Platten ist etwa die der Papierfilter. Schott & Gen.[1]) geben für die Glasfilter folgende Porenweiten an (Tabelle 35):

Tabelle 35.
Die Porengrößen der Schottschen Glasfilter.

Bezeichnung des Filters	Durchmesser der kleinsten zurückgehaltenen Teilchen
Korngröße 2—3	100—110 μ
„ 3—5	50—60 „
„ 5—7	35—40 „
„ 7	4—5 „

In ähnlicher Weise werden auch Filterplatten aus Quarz hergestellt, die als „7" bezeichnet werden und 5 μ Porenweite haben sollen.

Für die Porzellanplatten der Berliner Manufaktur sind zahlenmäßige Angaben der Porengröße bisher nicht veröffentlicht worden; auch auf persönliche Anfrage konnte der Verfasser keine Auskunft über die Porenweiten erhalten.

[1]) Siehe z. B. G. F. Hüttig, Keram. Rundsch. **31**, 394 (1923); Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 48 (1924); P. H. Praußnitz, Chem.-Ztg. **48**, 109 (1924).

Der Hauptvorteil dieser beiden Filterarten ist ihre Stabilität. Ein einmal geeichtes Filter ist immer wieder benutzbar und kann von den festgehaltenen Rückständen nach dem Gebrauch mit beliebigen Lösungsmitteln befreit werden (ausgenommen starke Laugen). Inwiefern diesen Vorteilen als Nachteil gegenübersteht, daß das feindisperse keramische Material einen Teil der dispersen Phase nicht mechanisch, sondern durch Adsorption zurückhält, ist allerdings noch nicht untersucht worden.

3. Die Filterkerzen.

Feiner als die Porengrößen der Papierfilter sind diejenigen der sog. Filterkerzen. Für die beiden gebräuchlichsten ist die Porengröße bekannt[1]); sie beträgt bei den Chamberlandkerzen 0,2—0,4 μ, bei den Reichelkerzen 0,16 bis 0,18 μ.

Durch die Untersuchungen von Ruoß[2]) sind die Porenweiten einer Serie von Filterplatten genau bekanntgeworden. Nach Hebler[3]) seien die Zahlen für Schulersche Filterplatten angegeben (Tabelle 36):

Tabelle 36.
Porenweite und Porenzahl von Filterplatten (nach Ruoß).

Art der Filterplatte	Filtriergeschwindigkeit in cm	Porenweite in μ	Porenzahl pro qcm Querschnitt
1. Platte, grob, mit Schamotte . . .	23,0	52	137
2. Platte, mittelfein, mit Quarz . . .	16,0	33	590
3. Platte, mittelfein, mit Schamotte .	3,9	27	485
4. Platte, fein, mit Quarz	1,9	15	1640
5. Platte, fein, mit Schamotte. . . .	1,1	11	3285
6. Platte, mittelfein, mit Kohle . . .	0,9	9	12654
7. Platte, fein, mit Kohle	0,1	4	17070
8. Platte, fein, mit Kohle	0,64	2	109200

So angenehm es auch wäre, mit Filtern zu arbeiten, deren Porengröße der Grenze des kolloiden Gebietes (0,1 μ) außerordentlich nahekommt, so ist der Einfluß der Adsorption, die ja mit steigender Oberflächenentwicklung enorm ansteigt, und der Autofiltration ganz unkontrollierbar. Aus diesem Grunde ist die Heranziehung der Filterkerzen zur qualitativen Dispersoidanalyse vielleicht möglich, zur quantitativen ausgeschlossen. Soweit dem Verfasser bekannt ist, ist bisher in der Literatur auch noch keine dispersoidanalytische Filtration durch Filterkerzen beschrieben worden.

---

[1]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 4. Aufl., 26 (Dresden 1922); Handovsky, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden **3**, 315.
[2]) Ruoß, Chem.-Ztg. **50**, 83 (1926), zit. nach Hebler.
[3]) F. Hebler, im Handbuch d. kolloidchem. Technologie, S. 79, herausgeg. von R. E. Liesegang (Dresden 1926).

4. Wo. Ostwalds quantitative Filtrationsanalyse.

In den bisherigen Abschnitten ist wiederholt auseinandergesetzt, daß man zum Zwecke einer Dispersoidanalyse mittels Filtern die Autofiltration unbedingt vermeiden müsse; im Gegensatz hierzu ist nun von Wo. Ostwald eine Methode beschrieben worden[1]), die eine dispersoidanalytische Kennzeichnung gerade auf Grund der Autofiltration ermöglicht. Die Fig. 49 zeigt

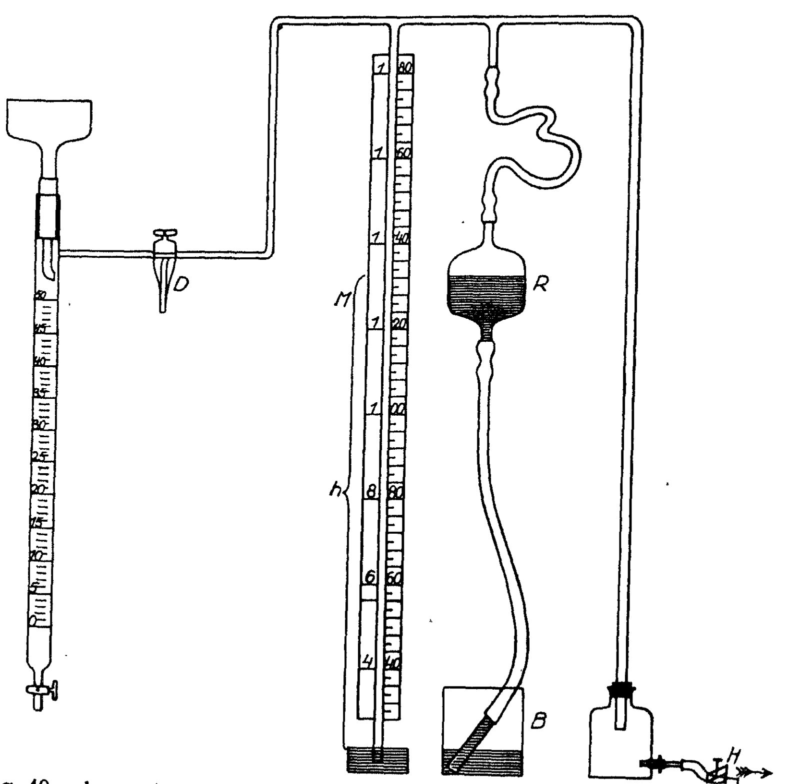


Fig. 49. Apparatur zur Bestimmung der Autofiltration (nach Wo. Ostwald).
Links: Bürette mit seitlichem Tubus und aufgesetztem Büchnertrichter.
Mitte: *D* = Dreiwegehahn. *M* = Manometer.
Rechts: Manostat, bestehend aus dem in der Höhe verschiebbaren Regulationskolben *R* mit Vorratsstutzen *B*. Bei *H*: Anschluß an die Wasserstrahl-Saugpumpe.

die einfache Apparatur, die in einem Manostaten (*M*) zur Erzielung eines gleichmäßigen Unterdruckes, in der eigentlichen Filtereinrichtung (Büchnertrichter mit Bürette) und einer Saugpumpe besteht. Die Apparatur ist vorher von Steiner[2]) und Rath[3]) publiziert worden. Eine etwas einfachere

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **36**, 46 (1925).
[2]) A. Steiner, Koll.-Zeitschr. **31**, 204 (1922).
[3]) W. Rath, Koll.-Zeitschr. **33**, 109 (1923)

Apparatur beschrieb Wense[1]), bei der nicht das Filtratvolumen, sondern das Volumen der Flüssigkeit über dem Filter gemessen wird; dies erscheint nicht empfehlenswert, da die Ablesung des Meniskus bei vielen Schlämmen nur unvollkommen möglich ist.

Mit dieser Apparatur bestimmt man nun die Filtrationsgeschwindigkeit (ccm/Min) fortlaufend und erhält auf diese Weise Kurven, die eine dispersoidanalytische Charakterisierung der Schlämme gestatten. Das Hauptanwendungsgebiet für diese Methode sind die hydratisierten Systeme, wie Tontrüben, Erdaufschlämmungen, Torfsuspensionen, Mehle, Kleister usw. Eine Übersicht über den quantitativen Zusammenhang der vielfach verwendbaren Filtrationskurven mit der Teilchengröße steht noch aus.

§ 13. Ultrafiltrations-Dispersoidanalyse.

1. Theoretisches.

Im vorhergehenden Abschnitt ist gezeigt worden, daß man mit Papierfiltern (infolge ihrer Porenweite) nur solche Teilchen zurückhalten kann, die einen Durchmesser haben, der größer als der der Poren ist, also grobdisperse Teilchen bis zu ca. 1 μ Durchmesser als untere Grenze. Es war naheliegend, durch Anwendung von Filtern mit feineren Poren auch die Abtrennung der Kolloide aus ihrem Dispersionsmittel zu erzwingen. Die ersten Versuche der Art unternahm bereits Graham, der im Pergamentpapier ein Material fand, das diesen Anforderungen genügt.

Für die Zwecke der Dispersoidanalyse nun ist es von besonderer Bedeutung, zu erfahren, ob tatsächlich bei dem Filtrieren durch Membrane, dem sog. Ultrafiltrieren, nur eine Siebwirkung anzunehmen ist, ob man also aus der physikalisch bestimmbaren Porenweite auf den Dispersitätsgrad des Ultrafiltrates schließen kann, oder ob noch andere physikalische oder chemische Vorgänge dabei eine Rolle spielen.

Hierzu schrieb Wo. Ostwald 1909: „Die Möglichkeit, allgemein ein Dispersoid zu filtrieren, hängt ab von der Größe, Gestalt und Starrheit der Teilchen, ferner vom Filtrationsdruck und von der Beschaffenheit des Filtrationskörpers, speziell nämlich von seiner Porenweite. Hierzu kommen indessen noch Wirkungen des Filtrationskörpers auf die disperse Phase, die man als „Adsorptionserscheinungen" zu bezeichnen pflegt. Das wesentliche Resultat dieser Adsorptionswirkung besteht in einem Festhalten der dispersen Phase und einer Konzentrationserhöhung derselben an den betreffenden Oberflächen. Durch diese Vorgänge findet also eine Verstopfung der Poren des Filtrierkörpers statt. Sodann aber sind in vielen Fällen als Folgewirkungen dieser Adsorptionserscheinungen Koagulationsvorgänge nachgewiesen worden, d. h. Oberflächenverkleinerungen der dispersen Phase.

[1]) W. Wense, Zeitschr. f. angew. Chem. **36**, 310 (1923).

Spielen derartige Vorgänge bei Filtrationsprozessen eine Rolle, so liefert dieses Verfahren offenbar keine eindeutigen Resultate mehr[1])."

Es ist bisher nicht restlos gelungen, experimentell die Entscheidung herbeizuführen, welchen Anteil an dem Ultrafiltrationsergebnis die Siebwirkung und welchen die Adsorption hat. Es scheint jedoch dem Verfasser, als ob der Einfluß der Adsorption eher unterschätzt als zu groß angenommen wird; ganz besonders weist darauf eine Untersuchung von Brinkman und v. Szent-Györgyi[2]) hin, deren Ergebnis folgendes ist: Wenn man eine Hämoglobinlösung durch ein Ultrafilter gießt, so zerlegt dieses das kolloiddisperse System vollständig, d. h. auf dem Ultrafilter bleibt eine „dicke Schmiere von Hämoglobin" zurück, das Filtrat ist wasserhell. Bringt man aber, ehe man die Hämoglobinlösung auf das Filter gießt, eine ganz geringe Menge der Lösung eines oberflächenaktiven Stoffes auf das Filter (Seifenlösung, Desoxycholate, Alkaloide usw.) und gießt nach deren Durchgang die Hämoglobinlösung auf die Membran, so läuft der kolloiddisperse Blutfarbstoff durch das Ultrafilter, ohne daß die geringste Änderung der Konzentration des Ultrafiltrates gegenüber dem Ausgangssol einträte. Eine Erklärung dieses frappanten Experiments versuchte v. Hahn[3]), indem er davon ausging, daß oberflächenaktive Substanzen quellungsfördernde Eigenschaften haben sollen. Denkt man sich rein schematisch das Ultrafilter aus kugelförmigen Mizellen zusammengesetzt, so ist klar, daß durch eine Quellung der Mizellen auch die Intermizellarräume größer werden (s. Fig. 50), eine gewisse Starrheit der Mizellen vorausgesetzt. Würden tatsächlich alle oberflächenaktiven Substanzen, deren Lösungen den Brinkmanschen Effekt zeigen, quellungsfördernd wirken, so wäre eine Erklärungsmöglichkeit des Phänomens gegeben. Tatsächlich ist dies aber, wie v. Hahn (l. c.) gezeigt hat, nicht der Fall; es gibt offenbar oberflächenaktive Substanzen, die z. B. Gelatine, an deren Membranen man ebenfalls den Brinkmanschen Versuch ausführen kann, quellen, und solche, die sie entquellen; trotzdem ermöglichen beide Klassen oberflächenaktiver Substanzen in gleicher Weise den Durchtritt des Hämo-

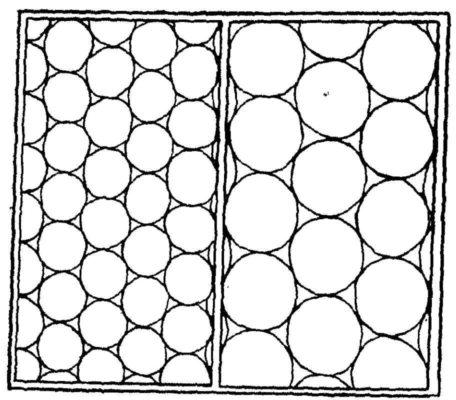


Fig. 50. Schema der Quellung einer Membran (nach F.-V. v. Hahn).
Links: ungequollene, rechts: gequollene Membran. Erklärung im Text.

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß u. Kolloidchem., 1. Aufl. (Dresden 1909), 153.
[2]) R. Brinkman u. A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Zeitschr. 139, 261 (1923).
[3]) F.-V. v. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochemie 30, 453 (1924).

globins (und anderer Kolloide) durch die Membran. — Da die „Quellungstheorie" demnach offensichtlich keine Erklärung des Brinkmanschen Phänomens ermöglicht, ist daran zu denken, den Permeabilitätseffekt auf die Adsorptionswirkung der Ultrafilter zurückzuführen, und wie darzulegen sein wird, scheint diese Erklärung, ohne Annahme von Hilfshypothesen, den Kern der Erscheinung zu treffen. Es ist bekannt, daß die oberflächenaktiven Substanzen die Eigenschaft haben, andere Stoffe, die an Oberflächen adsorbiert sind, zu verdrängen; dies zeigen z. B. die Untersuchungen von Bornstein und Rüter[1]). Der Brinkmansche Versuch wird dann so ablaufen, daß die Moleküle des oberflächenaktiven Stoffes (und dieser muß nach Untersuchungen von v. Hahn[2]) molekulardispers gelöst sein, wenn er den Effekt zeigen soll) die Oberfläche der Ultrafilterporen besetzt halten, wodurch den gröberen, nämlich kolloiden, Teilchen des Hämoglobins die Möglichkeit genommen ist, sich an den Porenwänden festzusetzen und diese dadurch zu verstopfen. Hierauf deutet auch der Befund Brinkmans, daß dann, wenn die molekulardispersen oberflächenaktiven Substanzen mit den kolloiden Teilchen bei der Besetzung der Filterporen konkurrieren (dann, wenn die Lösung der oberflächenaktiven Substanz zu dem Hämoglobinsol zugesetzt wird und gleichzeitig an das Ultrafilter herantritt), die Permeabilitätssteigerung nicht eintritt. — Zusammenfassend ist also zu sagen, daß der Brinkman-Szent-Györgyische Versuch eine sehr einleuchtende Erklärung findet, wenn man annimmt, daß die Ultrafiltration des Hämoglobins zum Teil wenigstens auf der Adsorptionswirkung des Ultrafilters beruht. Die Adsorptionsverhältnisse können gegenüber demselben System bei verschiedenen Ultrafiltern ebenfalls verschieden sein. Schade[3]) weist darauf hin, daß z. B. Arachnolysin durch Eisessigkollodium sehr stark, durch Formolgelatine hingegen sehr wenig adsorbiert wird, so daß im Falle einer Dispersoidanalyse des Arachnolysins durch Ultrafiltration die letztgenannte Membran unbedingt vorzuziehen ist.

Tabelle 37.
Die Adsorption durch Filtermaterialien (nach H. Bechhold).

Filtrans	Filtrierpapier	Berkefeld-Filter	Kollodiumhaut
Ptyalin (aus Speichel)	+++	∅	∅
Takadiastase	∅	∅	+
Lab	+++	+++	+++
Pepsin	+++	+	+++
Pankreatin	+++	+++	+++

[1]) A. Bornstein u. E. Rüter, Pflüg. Arch. f. ges. Physiol. **207**, 596, 614 (1924); siehe auch L. Berczeller u. St. Hetényi, Biochem. Zeitschr. **84**, 118 (1917).
[2]) F.-V. v. Hahn, Pflügers Arch. f. ges. Physiol. **208**, 732, 745 (1925).
[3]) H. Schade, Physikalische Chemie in der inneren Medizin, 3. Aufl., 516 (Dresden 1923).

Eine tabellarische Zusammenstellung über die Adsorption durch Filtermaterialien publizierte Bechhold[1]); diese ist S. 145 wiedergegeben, wobei ∅ keine Adsorption, + schwache und +++ starke Adsorptionswirkung bedeutet. Aus dieser Tabelle sieht man, daß verschiedene Fermente von verschiedenen Filtermaterialien ungleich adsorbiert werden.

Die Überlegung mahnt, größte Vorsicht bei der Ausdeutung der Ergebnisse einer Ultrafiltrations-Dispersoidanalyse walten zu lassen. Daß tatsächlich die Ultrafiltration gute Resultate im Sinne der Teilchengrößenbestimmung ergeben kann, deutet vielleicht darauf hin, daß das Adsorptionsvermögen der Membranen, gegenüber verschiedenartigen kolloiden Teilchen (im Verhältnis zu der an sich ziemlich weiten Fehlergrenze der Methode), in gleicher Größenordnung liegt.

Ein weiteres Moment ist die Rolle der Schutzkolloide bei der Ultrafiltration. Bechhold[2]) führt verschiedene Versuche an, nach denen es scheinen möchte, daß der Zusatz von Schutzkolloiden (in seinem Falle Natriumlysalbinat) Systemen, die ohne Zusatz zerlegt werden würden, das Durchtreten durch die Membrane ermöglicht. Die Unterschiede sind nicht erheblich, aber doch deutlich wahrnehmbar; „während sonst bereits ein 1,5%iges, im Vakuum imprägniertes Eisessigkollodiumfilter kolloides Berlinerblau vollkommen zurückhielt, ließ das gleiche Filter in Anwesenheit von lysalbinsaurem Natrium und Serumalbumin etwas Berlinerblau durch. Allerdings hielt ein 2%iges Filter auch in Gegenwart von lysalbinsaurem Natrium und Serumalbumin bereits alles Berlinerblau zurück". Bechhold diskutiert dann die mutmaßlichen Gründe. Es wäre möglich, daß elektrische Eigenschaften der Kolloide maßgebend sind; man hat Umladungen von Solteilchen durch Schutzkolloidzusatz wiederholt beobachtet. Ferner könnte die Verminderung der Reibung, „gewissermaßen eine Schmierung", als Ursache anzunehmen sein; letztere Ansicht, die, anders ausgedrückt, besagt, „daß die Schutzkolloide die Zusammenballung der Teilchen verhindern und die Reibung im Filter vermindern", glaubte Bechhold durch sein „Reihenfolgephänomen" stützen zu können. Wenn er Berlinerblausol (B), Serumalbumin (S) und Oxalsäure (O), die das Berlinerblau peptisiert[3]), in verschiedener Reihenfolge zusammenbringt, zeigt sich folgendes:

B	passiert nicht	= farbloses Filtrat
B + S	passiert	= blaues Filtrat
B + S + O	passiert	= blaues Filtrat
B + O + S	passiert nicht	= farbloses Filtrat.

Die Möglichkeit einer Teilchenverkleinerung durch den Zusatz des Schutzkolloides lehnt Bechhold ab; „da nicht anzunehmen ist, daß die Gegenwart lysalbinsauren Natriums die Filterporen erweitert oder ... die

[1]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 301 (1907).
[2]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 286 (1907).
[3]) Siehe Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 4. Aufl., 7 (Dresden 1922).

Berlinerblauteilchen verkleinert, so muß man nach einer anderen Ursache suchen". Immerhin lassen neuere Untersuchungen es möglich erscheinen, daß die Schutzkolloide eine peptisierende Wirkung haben können. — Wenn man sich hingegen auf den Boden der „Schmierungstheorie" Bechholds stellt, so ist die Ultrafiltration geschützter Sole zu dispersoidanalytischen Untersuchungen abzulehnen, da sie einen zu hohen Dispersitätsgrad vortäuscht.

2. Die Entwicklung der Ultrafiltration.

Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte sind der Ultrafiltration mannigfaltige Aufgaben erwachsen, und die Anwendungsmöglichkeiten der Methode haben sich durchaus noch nicht erschöpft. Zunächst diente die Ultrafiltration der Abscheidung einer kolloiddispersen Phase aus ihrem Dispersionsmittel, sei es zum Zwecke der Gewinnung der reinen Interzellularflüssigkeit, sei es, um die kolloide Phase im trocknen Zustand zu gewinnen; ferner hat man versucht, einen Wechsel des Dispersionsmittels unter Erhaltung der Struktur der dispersen Phase mit Hilfe des Ultrafilters zu erhalten (Perkolator Wegelins)[1]; weiter diente das Ultrafilter zu präparativen Zwecken, und endlich hat es Eingang in die Technik der quantitativen organischen Analyse gefunden.

Im Rahmen dieser Darstellung interessiert die Ultrafiltration nur insofern, als sie sich zu dispersoidanalytischen Arbeiten verwenden läßt. Die Aufgaben, die die Herstellungsmethode hierbei zu erfüllen hat, weichen demzufolge bedeutend ab von denen, die bei präparativer Verwendung der Membranen bestehen. Dies trifft z. B. in bezug auf die Leistungsfähigkeit der Methode zu; während es bei präparativer Ultrafiltration hauptsächlich darauf ankommt, Membranen herzustellen, mit denen man in kurzer Zeit größere Volumina von der dispersen Phase befreien kann, ist bei dispersoidanalytischer Verwendung der hauptsächliche Nachdruck auf die Gleichmäßigkeit des Materials, die Reproduzierbarkeit ihrer Herstellung usw. zu legen.

Für die älteren Arbeiten über die Ultrafiltration ist charakteristisch, daß man hohe Drucke zur Erreichung der Abtrennung der dispersen Phase anwenden zu müssen glaubte. Craw[2]) z. B. wandte 100 Atmosphären Überdruck an und erzielte 1 ccm Filtrat pro Minute; Reid[3]) arbeitete mit 35—58 Atmosphären und erhielt im günstigsten Falle in 4 Minuten 1 ccm, meist erheblich weniger. Auch Bechhold[4]) verwandte noch relativ hohe Drucke; er erzielte bei einer Filterfläche von ca. 35 qcm pro Minute 0,28 ccm Dispersionsmittel bei 2 Atmosphären, 0,65 ccm bei 5 Atmosphären, 1,0 ccm bei 8 Atmosphären, 1,1 ccm bei 10 Atmosphären usw. Um mit diesen Drucken arbeiten zu können, mußten besondere,

[1]) G. Wegelin, Koll.-Zeitschr. **18**, 225 (1916).
[2]) Craw, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 569 (1898).
[3]) Reid, Journ. of Physiol. **27**, 161 (1901).
[4]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 257 (1907).

auf hohe Drucke geeichte Apparate konstruiert werden; in diesem Stande der Ultrafiltrationstechnik war die Methode nicht zu dispersoidanalytischen Untersuchungen geeignet. An eine Weiterentwicklung im Sinne einer Herabsetzung des Druckes dachte man zuächst nicht, da man annahm, daß schon theoretisch solche große Drucke zur Abtrennung der dispersen Phase erforderlich seien. Erst Wo. Ostwald[1]) wies darauf hin, daß die Ultrafiltration die Umkehrung der Osmose sei; da der bei der Osmose von kolloiden Lösungen auftretende Druck klein ist, müßte auch die Ultrafiltration mit kleinem Drucke möglich sein. Als Gründe dafür, daß so hohe Drucke erforderlich schienen, sind zwei Tatsachen anzuführen: einmal war die verwendete Membran ungeeignet gewesen (und tatsächlich hat Wo. Ostwald mit seinen „spontanen Ultrafiltern" [s. S. 158] bei 15 mm Vakuum über 200 ccm Nachtblaulösung in einer Minute blank filtrieren können), und andererseits war früher nicht genügend beachtet worden, daß bei emulsoiden Systemen besondere Verhältnisse vorliegen (Wasserbindung, Strukturbildung usw.), auf die später eingegangen wird.

Besonders hingewiesen sei in diesem Zusammenhang noch auf die ausgezeichnete Darlegung der theoretischen Grundlagen der Ultrafiltration durch Wo. Ostwald[2]).

3. Pergamentpapier und natürliche Membrane.

Wie später darzulegen sein wird, entsprechen die Anforderungen, die man an ein Ultrafilter stellt, im wesentlichen denen, die an eine Dialysiermembran gestellt werden. Aus diesem Grunde kann man als Ultrafilter vielfach Membrane verwenden, die zunächst zum Gebrauch als Dialysator vorgeschlagen worden sind. Das historische Material, das die Abtrennung der Kolloide von dem molekulardispersen Dispersionsmittel erlaubt, ist das Pergamentpapier, mit dem Graham[3]) gearbeitet hat. Man bedient sich zu präparativen Zwecken auch heute noch der Pergamentdialysatoren mit gutem Erfolg[4]). Das sog. echte Pergament ist für die Zwecke der Dispersoidanalyse wenig geeignet, da zu geringe Quantitäten der Flüssigkeit hindurchtreten können; dagegen kommt künstliches Pergament, sog. Pergamentpapier, wohl dafür in Frage, und zwar hauptsächlich bei der Ultrafiltration nichtwäßriger Systeme, bei denen die Anwendung der meisten später zu beschreibenden Ultrafilter unmöglich wird, da die organischen Dispersionsmittel zugleich Lösungsmittel für die Membranmasse sind. Zu der Verwendung des Pergamentpapiers als Ultrafilter ist nur weniges zu bemerken; selten findet man Stücke, die vollständig ultradicht sind; es ist also bei diesen Ultra-

---

1) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **23**, 68 (1918).

2) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **23**, 70 (1918).

3) Th. Graham, Philos. Trans. **1861**,183; Ann. d. Chem. u. Phys **121**,1 (1862).

4) Auch zu der Abderhaldenschen Reaktion (E. Abderhalden, Die A.'sche Reaktion, 145 [Berlin 1922]), die letzten Endes auf einer Dispersoidanalyse beruht, verwendet man Dialysierhülsen aus Pergamentpapier.

filtern die Eichung (s. sub 7) besonders notwendig. Wo. Ostwald[1]) empfiehlt die Dichtung schadhafter Stellen, die sich beim Eichen bemerkbar machen, so vorzunehmen, daß man auf diese Lücken im Material eine verdünnte Eiweißlösung aufträgt und das Eiweiß durch Anwendung gelinder Hitze (70°) koaguliert; man kann die Koagulation auch durch die „histologischen" Härtungsmittel, d. h. also durch eiweißfällende Lösungen, ausführen, z. B. durch Aufbringen von 10%iger Formollösung auf den getrockneten Eiweißüberzug. Der Verfasser hat wiederholt durch Bestreichen des Pergamentpapiers an der schadhaften Stelle auf der Außen- und Innenseite mit einer Lösung aus 1 Teil Hühnereiweiß und 4 Teilen physiologischer Kochsalzlösung gut verwendbare, dichte Ultrafilter aus Pergamentpapier erzielt.

Ein anderes recht brauchbares Material sind die mit Äther entfetteten Schweinsblasen[2]).

Eine ausgezeichnete Zusammenstellung weiterer natürlicher Membrane für die Zwecke der Dialyse hat Thoms[3]) publiziert. Da, wie erwähnt, die meisten zum Zwecke der Dialyse bestimmten Membrane sich auch zu Ultrafiltern eignen, seien einige Punkte der Ausführungen von Thoms hier wiedergegeben:

„Ein sehr brauchbares Material sind Schilfschläuche. Um diese zu erhalten, teilt man[4]) möglichst dicke Schilfrohre von Phragmites communis in ihre Segmente und legt sie eine Viertel- bis eine Stunde in kochendes Wasser. An einem Segmentbande wird dann durch sorgfältiges Abschneiden eine Strecke der die Höhlungen der Internodien auskleidenden innersten Membrane freigelegt, und der kleine Membranzylinder mit einem Seidenfaden zugebunden. Hieran legt man einen dünnen Glasstab mit abgerundeten Enden und bewegt ihn mit leisem Druck in der Richtung des Rohres. Dabei löst sich die innere Membran von der Schilfwand ab und befindet sich schließlich in ihrer ganzen Ausdehnung auf dem sie vor sich herstülpenden Glasstabe. Sofort wird dieser herausgezogen. Man kann so Schläuche von 15 cm Länge und 8—10 cm^3 Inhalt gewinnen, deren Dicke annähernd 0,08 mm entspricht, und welche aus fast reiner Zellulose bestehen. Eine größere Verbreitung und Anwendung haben diese Schilfschläuche bisher nicht gefunden.

„Das gleiche scheint auch der Fall zu sein mit den aus Meeresalgen hergestellten Membranen, obwohl auch diese Brauchbares zu leisten versprechen. Hömberg, Brahm und Mühsam[5]) nahmen 1913 ein Patent

---

[1]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 22 (Dresden 1922).
[2]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 262 (1907).
[3]) H. Thoms, Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, Liefg. 66, 368.
[4]) Siehe Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden (1) **3**, 176.
[5]) R. Hömberg, C. Brahm und H. Mühsam, D.R.P. Nr. 269115, Kl. 12d, vom 16. April 1913; s. Chem. Zentralblatt **1914** I, 587.

auf Herstellung solcher Dialysiermembranen aus Seealgen. Diese Körper bestehen aus den Ammonium-Natriumsalzen der Laminarsäure (Alginsäure); diese sind im Gegensatz zu den Salzen der meisten anderen Metalle in Wasser löslich. Das Verfahren zur Herstellung von Membranen besteht darin, daß man eine entsprechende Form in die Lösung laminarsauren Salzes eintaucht, abtropfen läßt und dann eine Fixierung durch sofortiges Eintauchen in eine Metallsalzlösung, z. B. Zinksulfatlösung, oder in Säuren vornimmt. Diese Membranen sind unter der Bezeichnung Norgine oder Algine im Handel. Konnyaku[1]) heißen Membranen, die auf ähnliche Weise wie die vorigen aus Conophallus oder aus Colocasia hergestellt werden."

„Zur Dialyse von Organ-Emulsionen verwendet Wiechowski[2]) angeblich aus dem Blinddarm von Schafen hergestellte sog. Fischblasenkondome, während v. Calcar[3]) zur Dialyse von Stoffen mit größerem Molekularvolumen das frische menschliche Amnion benutzt. Zu dem Zwecke werden die Häute eine Minute lang mit einer Sublimatlösung von 1 : 5000 abgespült und sodann zwölf Stunden lang bei 57° im Brutofen in physiologischer Kochsalzlösung aufbewahrt. Dabei schwillt die Epithelschicht und beginnt bereits sich von der Unterschicht zu lösen. Hierauf wird die Haut mit einer dünnen Pankreatinlösung übergossen und einige Stunden in den Brutofen gelegt, um darauf wieder für einige Stunden in eine erwärmte Kochsalzlösung zu kommen. Übergießt man sodann die Häute noch einige Augenblicke mit stark abgekühlter Salzlösung, so läßt sich die oberflächliche, stark geschwollene Epithelschicht leicht entfernen. Die so hergestellten Häute werden in einer Glyzerinlösung oder in sterilem destillierten Wasser oder in Kochsalzlösung über etwas Chloroform aufbewahrt. Vor dem Gebrauche werden sie mit sterilisiertem destillierten Wasser abgewaschen" (Thoms).

Mittels der letztgenannten Methode ist es dem Verfasser aber trotz Bemühens nie gelungen, hämoglobindichte Ultrafilter zu erhalten! Über weitere Materialien wird in § 15 berichtet.

Eine wesentlich größere Rolle, vor allem bei der quantitativen Dispersoidanalyse, spielen die künstlichen Membrane, besonders die, deren Herstellung im Laboratorium leicht und sicher möglich ist, und deren Durchlässigkeit durch Variation der Versuchsbedingungen so verschieden gestaltet werden kann, daß man innerhalb des kolloiden Gebietes, das ja immerhin noch zwei Dezimalen umfaßt, Unterscheidungen im Dispersitätsgrad treffen kann.

---

[1]) Siehe R. Hömberg, C. Brahm und H. Mühsam, D.R.P. Nr. 274963, Kl. 12d, vom 19. Sept. 1913; s. Chem. Zentralblatt **1914** II, 180.

[2]) Wiechowski, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **9**, 232 (1907).

[3]) R. P. v. Calcar, Berliner klin. Wochenschr. **41**, 1028 (1904).

4. Die Ultrafilter H. Bechholds.

Im September 1906 sprach Bechhold[1]) auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart über seine Versuche zur fraktionierten Filtration von Kolloiden. Er hatte ganz allgemein versucht, Papier, Gewebe, Metallnetze usw. mit Gallerten zu imprägnieren. Vom dispersoidanalytischen Standpunkt interessiert nur die endgültige Methode, deren Beschreibung hier folgen möge.

Als Gallerten verwendet Bechhold hauptsächlich Kollodium, das in Eisessig gelöst angewendet wird. Es sei erwähnt, daß dieses Material nach Duclaux[2]) zuerst von Borrel und Mania[3]) verwendet wurde, ferner von Malfitano[4]) u. v. a. Die Lösung Bechholds enthält 10% Kollodiumwolle und 2½% Kaliumkarbonat in reinstem Eisessig. Diese Stammlösung, die sich durch besonders geringe Kontraktion beim Gelatinieren auszeichnet, wird auch fertig in den Handel gebracht[5]). — Für andere Zwecke benutzt Bechhold ferner Gelatine in verschieden konzentrierten wäßrigen Lösungen. Der Vorgang der Imprägnierung besteht in folgendem: Die Gewebe werden evakuiert, dann wird die Imprägnationsflüssigkeit unter Atmosphärendruck in die Poren der Stützgewebe gepreßt; darauf wird die Gallerte unlöslich gemacht, d. h. koaguliert. Die Gelatinierung des Kollodiums erfolgt durch kaltes Wasser, in das man die mit der Eisessigkollodiumlösung imprägnierten Stücke eintaucht. — Zur Fixierung der Gelatine-Überzüge und -Imprägnationen verwendet Bechhold eine eisgekühlte 2—4%ige Formaldehydlösung, in die das an der Luft gelatinierte Filter eingetaucht wird, und in dem es längere Zeit, am besten im Eisschrank, verbleiben muß.

Als Unterlage zu den Ultrafiltern eignet sich nach Bechhold Filtrierpapier, und zwar die Sorten Nr. 566 und 575 der Firma Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.), die auch fertige Ultrafilter in den Handel bringt. Zu dispersoidanalytischen Arbeiten ist jedoch die Selbstherstellung der Ultrafilter durchaus anzuraten; aus diesem Grunde folge hier die Beschreibung der Imprägnation. Diese wird nach Bechhold in einem Glastrog vorgenommen, der in Fig. 51 wiedergegeben ist. „Auf dem rechteckigen Trog *T* ist der Deckel *D* luftdicht aufgeschliffen, an der Querstange *S* eine Anzahl Filterscheiben aufgehängt. Der Deckel *D* hat zwei Tuben. Durch Tubus 1 gehen zwei Röhren, die eine führt nach der Luftpumpe *L*, die andere zum Vakuummeter *M*. Ist die Luft aus dem Trog entfernt, so läßt man durch den mit Hahn versehenen Trichter *Tr*, dessen Rohr bis auf den Boden führt, die Gallertflüssigkeit eintreten, bis sie die Filter be-

[1]) Siehe H. Bechhold, Kolloide in Biol. und Medizin, 4. Aufl. (Dresden 1922).
[2]) J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. **3**, 126 (1908).
[3]) C. Borrel und Mania, Compt. rend. Biol. **2**, 317 (1904).
[4]) G. Malfitano, Compt. rend. **139**, 1221 (1904).
[5]) Von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. Schering, Berlin.

deckt, schließt den Hahn zum Trichter und öffnet den Hahn, durch den ursprünglich die Luft ausgepumpt wurde; so wird die Gallertflüssigkeit unter Atmosphärendruck in die Filter gepreßt. Nach einiger Zeit (bei niederen Konzentrationen 10—20 Minuten, bei hohen Konzentrationen 1—2 Stunden) nimmt man den Deckel ab, hebt die Stange mit dem Filter aus der Flüssigkeit und läßt unter ständig drehender Bewegung jedes einzelne Filter abtropfen. Schließlich gelatiniert man rasch das ganze Filter, indem man es in eine geeignete Flüssigkeit taucht. Arbeitet man mit Gelatine, so muß der ganze Imprägniertrog in einem Bad mit lauem Wasser stehen." — Da der Imprägniertrog[1]) in den meisten Laboratorien nicht vorhanden sein wird, empfiehlt sich der Hinweis, daß der Verfasser diese Imprägnation wiederholt mit gutem Erfolg in einer einfachen Saugflasche oder einem Vakuum-Exsikkator vorgenommen hat. Man bringt die Gallertlösung von vornherein in die Flasche, sodann fügt man die zugeschnittenen Filtrierpapierscheiben hinzu, verschließt den Hals der Flasche mit einem gut sitzenden Gummistopfen, durch den eine kurze Glasröhre mit einem Hahn hindurchgeht, und evakuiert durch den Tubus mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe. Wenn die Luft so weit wie möglich aus der Flasche entfernt ist, was man daran sehen kann, daß aus dem Papier keine Luftblasen mehr aufsteigen, entferne man durch vorsichtiges Umschwenken die dem Papier außen anhaftenden Luftblasen und öffne dann langsam den Hahn, wodurch Luft einströmt und der Atmosphärendruck die Imprägnationsflüssigkeit in das Papier drückt. Nach einer halben Stunde schließt man den Hahn wieder, evakuiert aufs neue und wiederholt den Vorgang zwei- bis dreimal, worauf man mit einer Pinzette die Filter aus der Flasche hebt und unter sorgfältigem Drehen abtropfen läßt. Da bei der Anwendung von Kollodiumlösung in Alkohol-Äthergemisch (s. u.) ein Teil des Äthers bei dem Evakuieren verdunstet, stellt man die Saugflasche in ein Eiswasserbad und nimmt außerdem etwas mehr Äther in die Imprägnationsflüssigkeit, als man nach der Bechhold-schen Methode, bei der nur ein Teil der Imprägnationsflüssigkeit (und auch dieser nur kurz) dem Vakuum ausgesetzt wird, angewendet haben würde.

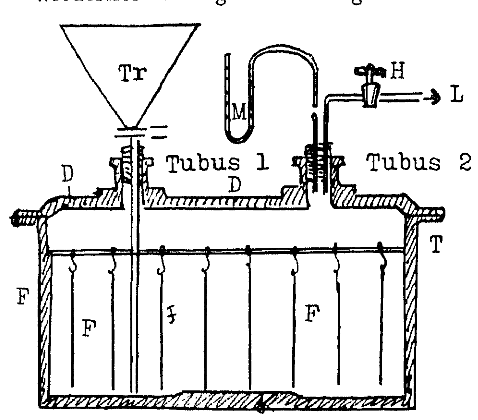


Fig. 51. Trog zur Herstellung von Ultrafiltration (nach H. Bechhold).
Erklärung im Text.

[1]) Der Imprägnationstrog wird von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf", Berlin, Scharnhorststraße, hergestellt.

5. Die Ultrafilter G. Wegelins.

Eine andere Art der Herstellung von Eisessigkollodium-Ultrafiltern beschreibt Wegelin[1]). „Als Ausgangsmaterial dient 15%ige Eisessigkollodiumlösung „Kahlbaum". In unverdünntem Zustande kann diese Verwendung finden zur Herstellung der feinstporigen Filter. Häufiger kommen Lösungen von 12, 10 und 7,5% in Frage. Da mit abnehmender Porengröße die Durchflußgeschwindigkeit natürlich abnimmt, so empfiehlt es sich, jene nicht kleiner zu wählen, als es die Teilchengröße des zu verarbeitenden Kolloides erfordert. Allgemein läßt sich sagen, daß ein aus 10%iger Lösung hergestelltes Filter genügend dicht ist, um in den meisten Fällen Verwendung finden zu können. Zwischen 7,5 und 15% kann natürlich, je nach der gewünschten Porengröße, jeder beliebige Prozentgehalt gewählt werden. Eisessigkollodiumlösungen von weniger als 7,5% lassen sich nicht in der unten beschriebenen Weise verarbeiten, da die daraus hergestellten Filter eine viel zu geringe Festigkeit besitzen würden. Zur Herstellung eines Filters verfährt man wie folgt: Man verdünnt die 15%ige Ausgangslösung, sofern man dieselbe nicht direkt verwenden will, mit so viel Eisessig, als nötig ist, um eine Lösung von der gewünschten Konzentration zu erhalten, und verrührt so lange, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Vor der Verwendung läßt man dieselbe 24 Stunden stehen, verrührt nochmals und gießt nun eine geeignete Menge in Form eines breiten Streifens auf eine sorgfältig gereinigte, trockene Spiegelglasplatte. Man streicht nun die Lösung mit einem 8—9 mm starken Glasstabe, welcher vollständig gerade sein muß, auf der Glasplatte aus, indem man den Stab langsam und gleichmäßig vorwärts bewegt. Hat man eine Fläche ausgestrichen, entsprechend etwa der Größe des gewünschten Filters, so bewegt man nun den Glasstab in entgegengesetzter Richtung, wobei man den Überschuß der Lösung vor sich her streicht. Um eine gleichmäßige Schicht zu erhalten, wird an den Enden des Stabes je ein Streifen Etikettenpapier in einfacher Lage umgeklebt, wodurch zugleich eine für das herzustellende Filter am besten geeignete Dicke der Schicht erreicht wird. Etwa eine halbe Minute nach dem Ausstreichen wird die Glasplatte in eine bereitgehaltene Schale (sehr gut eignen sich für diesen Zweck die bekannten photographischen Entwicklungsschalen) mit Brunnenwasser getaucht und darin 5—10 Minuten belassen. Das Eisessigkollodium ist nach dieser Zeit vollständig gelatiniert, und das entstandene Filter, welches eine hautartige Beschaffenheit besitzt, kann ohne weiteres für den in Frage stehenden Zweck verwendet werden. Die in der angeführten Weise hergestellten Filter weisen bei Verwendung derselben Ausgangslösung in ihren Eigenschaften eine sehr befriedigende Gleichmäßigkeit auf, sofern man einem Umstande Rechnung trägt, auf den ganz besonders hingewiesen werden muß. Als Kolloide zeigen nämlich die verdünnten Eisessigkollodiumlösungen ausgesprochene Alterungserschei-

[1]) G. Wegelin, Koll.-Zeitschr. 18, 229 (1916).

nungen, welche wahrscheinlich in der Hauptsache in einer Änderung des Dispersionsgrades ihren Grund haben. Die Folge hiervon ist, daß Filter, welche aus länger gelagerten Lösungen hergestellt werden, in der Regel eine andere Durchflußgeschwindigkeit aufweisen als solche aus frischen Lösungen. Dieselbe ist zumeist geringer, und ebenso erfährt die Porengröße häufig eine Verminderung. Diese Verhältnisse können sich umkehren, wenn der zum Verdünnen verwendete Eisessig wasserhaltig ist. Dies kann zur Folge haben, daß der Einfluß des Lagerns sich in einer erhöhten Durchflußgeschwindigkeit äußert. (Ich habe versucht, diesen Umstand dazu zu verwerten, um den Filtern ganz allgemein eine größere Durchflußgeschwindigkeit zu verleihen, und zu diesem Zwecke die Lösungen längere Zeit unter Zusatz geringer Mengen Wasser erhitzt. In der Tat wurde zumeist eine wesentliche Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit erzielt. Da aber das Verhalten kein einheitliches war und häufig von unübersehbaren Faktoren abhängig zu sein schien, wurde von diesem Vorgehen wieder Abstand genommen.) Verfährt man so, daß man die Eisessigkollodiumlösungen vor ihrer Verwendung nicht weniger als einen und nicht länger als 8—10 Tage stehen läßt, so erreicht man stets eine vollständig ausreichende Durchflußgeschwindigkeit und ebenso eine geeignete Beschaffenheit der Filter. Für Lösungen von 12% und darüber kann die angegebene Zeit meist beträchtlich überschritten werden, da bei diesen Alterungserscheinungen weniger auftreten; eine 15%ige Lösung hielt sich sogar viele Monate unverändert. Zu beachten ist aber, daß die Aufbewahrung bei kühler Temperatur geschieht, indem eine Steigerung der Temperatur auf die besprochenen Veränderungen, wie zu erwarten ist, einen beschleunigenden Einfluß hat."

6. Die Ultrafilter R. Zsigmondys.

Die von Zsigmondy[1]) verwendete Methode zur Herstellung von Ultrafiltern basiert auf den Angaben Lillies[2]), der zu osmotischen Zwecken Kollodiumsäcke so herstellte, daß er alkoholisch ätherische Kollodiumlösungen in Flaschen goß und nach gleichmäßiger Verbreitung der Flüssigkeit an den Wänden den Überschuß ausgoß. Man behandelt einige Zeit später die durch Verdunsten des Äthers gebildeten Häutchen mit Wasser. Sie lösen sich dann leicht von der Glaswand ab und werden mit Hilfe eines Kautschukfadens an eine mit Gummistopfen versehene Steigröhre festgebunden, durch die das zu ultrafiltrierende System eingefüllt wird. — Bei der Herstellung des Kollodiumfilters muß man nach Zsigmondy folgendes beachten: „Je mehr Alkohol daraus verdunstet, um so dichter werden sie, ja vollkommen trockne Häutchen sind auch für Wasser undurchlässig. Der Wasserzusatz muß also erfolgen, bevor die Filter zu weit eingetrocknet sind. Filter, welche bei Wasserzusatz noch zu viel Alkohol und Äther enthalten,

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., 43 (Leipzig 1920).
[2]) R. S. Lillie, Amer. Journ. of Physiol. **20**, 127 (1907).

trüben sich. Nach einiger Übung findet man bald den richtigen Moment, in welchem die Häutchen in das Wasser zu tauchen sind.

„Für Filtrationszwecke werden zweckmäßig dünnere Kollodiumhäutchen angewendet, welche man durch Aufgießen von verdünntem Kollodium (200 ccm 6%iges Kollodium, 200 ccm Äther, 500 ccm Alkohol) auf Spiegelglasplatten erhalten kann. Die Häutchen werden, wenn sie nicht mehr kleben, samt Unterlage in Wasser gebracht, lassen sich dann von derselben ablösen, auf Papierunterlage in einen Saugtrichter bringen und zum Abfiltrieren von Hydrosolen sowie von feinsten Niederschlägen verwenden." Eine andere Angabe von Zsigmondy, Wilke-Dörfurt und v. Galecki[1]) lautet folgendermaßen: „Zur Herstellung der Kollodiumfilter gießt man etwas verdünntes käufliches Kollodium (2000 ccm 6%iges Kollodium, 200 ccm Äther, 500 ccm absoluten Alkohol) auf eine Spiegelglasplatte, sorgt durch Schwenken für eine gleichmäßige Verteilung des ausgegossenen auf der Platte und wartet, bis der meiste Äther verflüchtigt ist und das Kollodium nicht mehr klebt. Beim Ausgießen der Kollodiumlösung ist die Bildung von Luftblasen sorgfältig zu vermeiden (langsam und aus nicht zu großer Höhe gießen). Filter samt Platte werden hierauf in Wasser getaucht; nach einiger Zeit (5—10 Minuten) läßt sich das Filter leicht von der Unterlage ablösen... Die Filter lassen sich längere Zeit im Wasser aufbewahren, ohne ihre Beschaffenheit zu ändern."

Da das Ablösen der dünnen Kollodiumhäute von der Glasplatte doch nicht immer so einfach ist, schlugen Bigelow und Gemberling[2]) vor, die Kollodiumlösung auf Quecksilberoberflächen zu gießen.

Diese Lillie-Zsigmondyschen Ultrafilter haben den Vorteil, daß sie lediglich aus Kollodium bestehen, also jedes fremde Material zur Unterlage vermieden wird. Dieser Umstand kann dann von Vorteil sein, wenn man jede Einwirkung von Filtrierpapier usw. auf das zu untersuchende Sol vermeiden will. Es ist bekannt, daß der Ladungssinn von kolloiden Teilchen durch Filtrieren verändert werden kann; diese Umladungen werden viel weniger durch Kollodium als durch Filtrierpapier bewirkt.

Wenn man die Kollodiumhaut statt auf der Unterlage in ausgespanntem Zustand trocknet oder koaguliert, erhält man nach Liesegang[3]) Membranen mit gänzlich verschiedener Permeabilität.

Wie erwähnt, vertragen die Kollodium- und Gelatinemembrane nicht das Eintrocknen, sie werden hierbei auch für Wasser undurchlässig. Wesentlich günstiger verhalten sich die von Zsigmondy und Bachmann beschriebenen „Membranfilter"[4]), die das Eintrocknen ertragen, ohne ihre

[1]) R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 579 (1902).

[2]) S. L. Bigelow und Gemberling, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1576 (1908); zit. nach O. Risse, Pflüg. Arch. f. ges. Physiol. **212**, 375 (1926).

[3]) R. E. Liesegang, Biochem. Zeitschr. **177**, 239 (1926).

[4]) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **103**, 119 (1918).

Durchlässigkeit zu ändern, und die in den verschiedensten Porenweiten hergestellt werden können. Die Gallertmasse, die hierbei zur Verwendung kommt, besteht in verschiedenen Kollodiumestern; die Ultrafilter werden fabrikmäßig hergestellt[1]) und, nach Porenweiten gestaffelt, in den Handel gebracht. Die Zahlenbezeichnung der verschiedenen Sorten ist ein Maß für die Durchlässigkeit; wie später (s. S. 179) dargelegt wird, ist das Flüssigkeitsvolumen, das unter bestimmten Bedingungen durch eine Membran tritt, charakteristisch für eine bestimmte Permeabilität. Die Zahlen der Membranfilter geben nun an, wieviel Kubikzentimeter Wasser unter „Normalbedingungen" in der Zeiteinheit durch das Ultrafilter hindurchgehen; ein Filter 50 hat also etwa viermal feinere Poren als ein Filter 200. Die Filter haben eine glatte, glänzende Oberfläche und beträchtliche Festigkeit. Nach den Erfahrungen des Verfassers fallen die verschiedenen Proben derselben Sorte, die also gleiche Nummer tragen, nicht so gleichmäßig aus, daß man ein System, was z. B. durch ein Membranfilter 150 zerlegt worden ist, jedesmal wieder durch ein Filter 150 trennen kann, so daß für dispersoidanalytische Zwecke ein jedesmaliges Eichen erforderlich ist, falls ein feinerer Unterschied gefordert wird.

Ähnliche Ultrafilter erhält man nach Faust und Vogel[2]) aus regenerierter Zellulose.

7. Die Ultrafilter Schoeps.

Um größere Filtrationsgeschwindigkeiten und höhere Durchlässigkeit der Ultrafilter zu erzielen, hat Schoep vorgeschlagen, Glyzerin und Rizinusöl der alkohol-ätherischen Kollodiumlösung zuzusetzen[3]). Tatsächlich werden die Ultrafiltrationsergebnisse hierdurch wesentlich gebessert. Ohne auf die vielen Versuche Schoeps im einzelnen einzugehen, seien hier die endgültigen Arbeitsmethoden angegeben. Als Kollodiumpräparat verwendet Schoep entweder „Scherings Colloidin", das in feuchten Täfelchen mit 20% Gehalt an trockner Kollodiumwolle in den Handel kommt, oder das Pyroxylin der belgischen Pharmakopöe. Die Mischungen, die sich am besten bewährt haben, haben folgende Zusammensetzung:

A.		B.	
Colloidin (20%)	25,0	Colloidin (20%)	25,0
Pyroxylin	4,0	Pyroxylin	4,0
Rizinusöl	3,5	Rizinusöl	4,0
Glyzerin	5,0	Glyzerin	3,0
Alkohol	9,2	Alkohol	9,2
Äther	ad 100,0	Äther	ad 100,0

Die Ultrafilter werden durch Ausgießen in Reagenzgläsern hergestellt, und zwar wird folgendermaßen verfahren: Man sucht unter Probiergläsern von 180 mm Länge und 30 mm Durchmesser (oder für die Ultrafiltration kleinerer Mengen solche von 90 mm Länge und 10 mm Durchmesser) diejenigen

[1]) Zu beziehen durch die Vereinigung Göttinger feinmechanischer Werkstätten.
[2]) O. Faust und H. Vogel, D. R. P. 392371 (1924).
[3]) A. Schoep, Koll.-Zeitschr. **8**, 83 (1910).

Gläser heraus, die absolut glatte innere Wände haben, da die kleinste Rauhigkeit ein Loch im Ultrafilter zur Folge haben würde. Hierauf stellt man sich das zu gebrauchende Quantum der Kollodiumlösung frisch her, indem man zuvor Rizinusöl und Glyzerin abwiegt und das berechnete Quantum 5%igen Kollodiums hinzufügt. Man schüttelt die Mischung heftig und gießt das nötige Quantum Alkohol zu, um die Emulsion zu zerstören. Mit dieser Lösung füllt man die Reagenzgläser und gießt sie unter Drehen wieder aus. Dann läßt man die so gegossenen Säckchen 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in den Reagenzgläsern trocknen, wobei sie mit der Öffnung nach unten stehen und öfter gedreht werden müssen. Zum Aufbewahren legt man die Filter zwischen Filtrierpapier und schützt sie vor Feuchtigkeit. Letztere Maßnahme ist besonders beachtlich, da alle anderen Ultrafilter gerade naß aufbewahrt werden müssen. Vor Gebrauch wäscht man mit Wasser das Glyzerin heraus; die zu filtrierende Flüssigkeit soll nicht bis zum Rand eingegossen werden; die Höhe der Flüssigkeit betrage ca. 15 cm, das Volumen in den Ultrafiltern größeren Formats 90 ccm, die theoretisch filtrierende Fläche ist 134 qcm. — Diese Ultrafilter lassen sich wegen des Ölgehaltes nicht nachträglich sterilisieren, können aber leicht steril hergestellt werden.

8. Die Ultrafilter Wo. Ostwalds.

Die erste Art Ultrafilter, die Wo. Ostwald[1]) beschrieben hat, ähnelt denen, die Bechhold mit einer Imprägnationsmethode hergestellt hat. Die Originalvorschrift Ostwalds lautet folgendermaßen: „Man nimmt ein gewöhnliches rundes Filterblatt von gewöhnlichem, rauhen Papier, faltet wie gewöhnlich ein glattes Filter, legt dies in einen sehr sauberen Trichter, in dem es sich gut an die Glaswand anschließt, gießt das Filter im Trichter bis zum Rand voll, z. B. mit 2%iger Kollodiumlösung, wartet, bis das Kollodium durch das Papier läuft, gießt aus, trocknet unter Drehen des Trichters die Kollodiumschicht oberflächlich ab (5—10 Minuten) und legt Trichter mit Filter in destilliertes Wasser. Nach einigen Stunden läßt sich das inzwischen steif gewordene Ultrafilter aus dem Trichter herauslösen. Man reinigt entweder den benutzten Trichter oder sucht einen neuen, möglichst gut anschließenden, in welchen man das Ultrafilter mit leisem Andrücken, evtl. mit Hilfe vorsichtigen Ansaugens, montiert. Trichter und Filter kommen mit Gummistopfen auf eine gewöhnliche Saugflasche, die mit der gewöhnlichen Saugpumpe verbunden wird.“ Ostwald empfiehlt besonders die Verwendung des Filtrierpapiers 589 von Schleicher & Schüll in Düren (Rhld). „Von Einzelheiten sei noch bemerkt, daß man in einem nicht genau passenden Trichter die endgültige Faltung des Papierfilters innerhalb des Trichters vornehmen kann. Es ist ferner darauf zu

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **22**, 72, 143 (1918).

achten, daß diejenige Filterhälfte, in der bekanntlich das Papier dreifach liegt, gut vom Kollodium durchdrungen wird. Man hilft nach, indem man vorsichtig die zwei Falten aufhebt, Kollodium dahinterfließen läßt und mit dem Finger sorgfältig wieder andrückt, bzw. nach dem Ausgießen anklebt. Sollte das Filter bei einmaligem Gießen nicht ultradicht geworden sein, so gießt man zweimal hintereinander; bei einiger Übung genügt für die meisten Zwecke ein Guß. Nach dem Herauslösen des Ultrafilters nach der Wässerung ist darauf zu achten, daß die Kollodiumflitter an der Außenseite des Filters entfernt werden, da sie beim Ultrafiltrieren Luft durchlassen und Schäumen bewirken." Da das Filtrierpapier, wie erwähnt, an einer Hälfte dreifach liegt, tritt eine Hemmung der Wirkung ein, da das Kollodium an dieser Stelle auch eine dreifache Stärke hat; diese Übelstände werden vermieden, wenn man nicht gewöhnliche zusammengelegte Papierfilter benutzt, sondern die von Schleicher & Schüll unter Nr. 577 in den Handel gebrachten nahtlosen „Filtrierhüte aus einem Stück". Diese „sind auf einen Kegelwinkel von 60° hin gearbeitet; die Auswahl geeigneter (z. B. quantitativer) Trichter erscheint als Hauptaufgabe". Diese Ultrafilter sind leicht ultradicht zu bekommen; sie haben jedoch zwei Nachteile, nämlich geringe Filtrationsgeschwindigkeit sowie weitgehende Ungleichmäßigkeit. Diese Nachteile werden vermieden durch die Benutzung angefeuchteten Filtrierpapiers; man erhält auf diese Weise die sog. Spontan-Ultrafilter.

9. Die Spontan-Ultrafilter Wo. Ostwalds.

„Durch Imprägnation von feuchtem, ja mit Wasser gesättigtem Filtrierpapier mit Kollodium gelingt es, nicht nur die Filtrationsgeschwindigkeit der beschriebenen Ultrafilter erheblich zu erhöhen, sondern die derartig hergestellten Ultrafilter filtrieren nicht allzu viskose kolloide Lösungen spontan, d. h. unter dem hydrostatischen Druck ihres Filtrierinhaltes, analog gewöhnlichen Papierfiltern."

Die Herstellung dieser „Spontan-Ultrafilter" ist außerordentlich einfach. Sie gestaltet sich nach Wo. Ostwald[1]) folgendermaßen: „Ein gewöhnliches glattes Papierfilter wird in einen sauberen Trichter dicht angelegt, mit heißem Wasser ausgiebig angefeuchtet, das tropfbar vorhandene Wasser durch Ausschwenken usw. entfernt. Von einer gewöhnlichen pharmazeutischen (4%igen) Kollodiumlösung, die ebenfalls vorsichtig erwärmt wird, werden 20—30 ccm in das nasse Filter gegossen. Durch möglichst schnelles Drehen des Trichters wird eine erste Kollodiumschicht (die sog. „Schwammschicht") auf dem Papier hergestellt. Man beachte, daß das Kollodium nur einmal über die Filterfläche läuft, da sonst überflüssig dicke, infolgedessen langsam filtrierende Schichten entstehen. Das überflüssige Kollodium wird sorgfältig aus-

[1]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1. Aufl., 24 (Dresden 1920).

gegossen; es darf in der Spitze des Filters kein Tropfen zurückbleiben. Man läßt es 5—10 Minuten an der Luft trocknen, wobei man das steif gewordene Filter vorübergehend aus dem Trichter herausnimmt. Mit der gleichen (angewärmten) Kollodiumlösung wird sodann ein zweites Mal das Filter ausgeschwenkt (zweite Schicht); wiederum ist sorgfältiges Auslaufen des überschüssigen Kollodiums zu beachten. Nach 5—10 Minuten Trocknen an der Luft wird das Filter in destilliertes Wasser untergetaucht; nach 20—30 Minuten ist es gebrauchsfertig. — Noch bequemer herzustellen und meist auch wirksamer sind solche spontane Ultrafilter, falls man statt einer runden Papierscheibe die aus einem Stück gefertigten Filterhütchen von Schleicher & Schüll als Tragschicht benutzt. Diese Hütchen werden in verschiedenen Größen geliefert; man kann daher Filter herstellen, die z. B. 200—300 ccm fassen. — Vor dem Gebrauch empfiehlt es sich, die Filter einmal mit destilliertem Wasser auszuwaschen, um feinste Trübungen von koaguliertem Kollodium zu entfernen. Die Filter sind sehr dauerhaft und können wiederholt und monatelang benutzt werden. Man kann sie unter der langsam fließenden Wasserleitung mit dem Finger oder einem Wattebausch auswaschen, wobei man allerdings nicht mit dem Fingernagel Risse oder Knicke hineinbringen darf.“ Wie alle ohne Zusätze hergestellten Kollodiumfilter, müssen auch die Spontanfilter naß aufbewahrt werden.

„Von besonderem Interesse erscheint nun die Frage, in welcher Weise der Wassergehalt des Filterpapiers bei der Kollodium-Imprägnation in dem beschriebenen unerwartet günstigen Sinne wirkt. Der Verfasser ist der Ansicht, daß diese Wirkung auf eine sehr bemerkenswerte spezielle Struktur der Kollodiummembran zurückzuführen ist, die anscheinend nur dann entsteht, wenn man Kollodiumlösung einseitig mit Wasser in Berührung bringt.

„Läßt man z. B. unter dem Mikroskop einen Tropfen Kollodium mit einem Tropfen Wasser in Berührung kommen, so zeigt sich folgendes: Aus der Berührungsmembran zwischen Kollodium und Wasser wachsen mit sehr großer Schnelligkeit Kollodiumschläuche hervor, ähnlich den bekannten Myelinformen. Diese Schläuche sind mit Wasser gefüllt, welches sich zusehends vermehrt, bis die Schläuche platzen, zum Teil in winzige Partikel zerfallen, zum Teil aber auch als ein schwammartiges Dickicht feinster Kollodiumhäutchen, einseitig offener Röhren, Stacheln usw. stehenbleiben. Abbildungen dieser merkwürdigen Niederschlagsformen bei der allmählichen Vermischung von Kollodium und Wasser werden an anderen Orten gegeben werden. Diese Kollodiumstacheln, wie sie der Kürze wegen genannt werden sollen, sitzen sämtlich auf einer zusammenhängenden, aber im Vergleich zu der ganzen Kollodiummasse dünnen Kollodiummembran.

„Es wird also durch das einseitige Imprägnieren von nassem Filtrierpapier eine ganz besonders strukturierte Kollodiummembran hergestellt mit folgenden zwei Kennzeichen: Die untere zum Papier und zur Außenseite des Filters gekehrte Seite der Kollodiumschicht ist, makroskopisch gesprochen, rauh, und ermöglicht nur eine relativ lose Verbindung zwischen

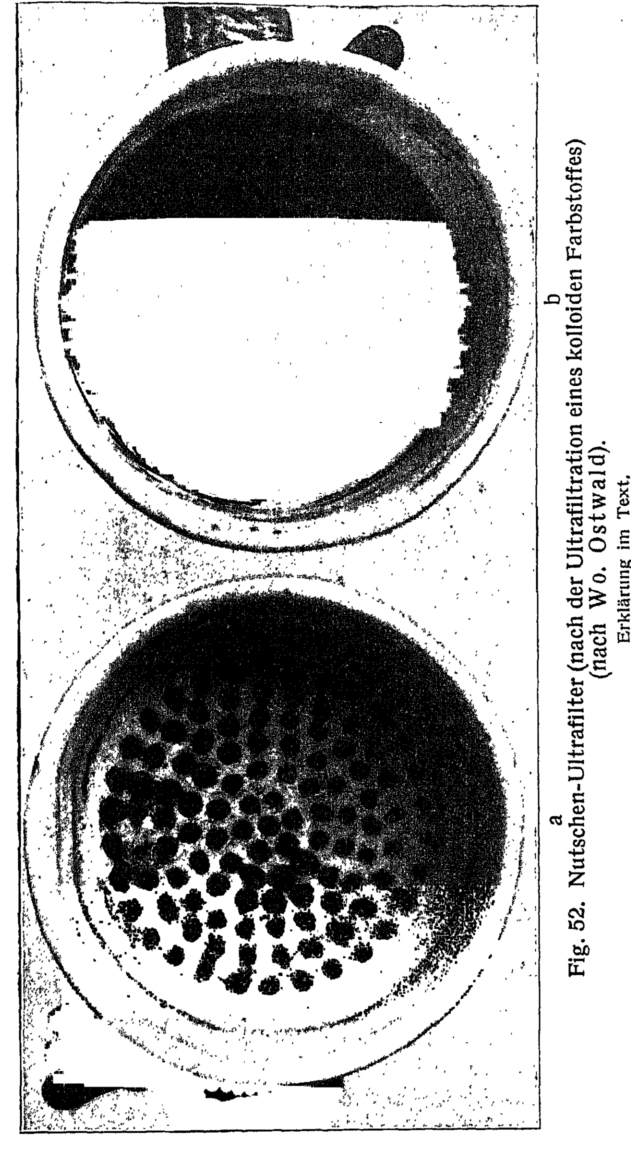
Kollodium- und Papierschicht. Verwendet man etwas konzentriertere Kollodiumlösungen, so kann man in der Tat oft beobachten, daß sich nach längerem Gebrauch oder längerem Liegen des Filters die Kollodiumschicht vom Papier glatt ablöst. Man kann auf diese Weise z. B. H-Ultrafilter (= Hütchen-Ultrafilter [d. Verf.]) erhalten, die nur aus Kollodium bestehen. Eine solche weitgehende Loslösung findet nie statt bei der Imprägnation trockener Papierfilter. — Andererseits wird die kontinuierliche, eigentlich filtrierende Kollodiumschicht durch die Bildung dieser Kollodiumstacheln wesentlich verdünnt, verglichen mit der massiven Membran, die entsteht, wenn man dieselbe Menge Kollodium auf ein trockenes Filter gießt. Man kann auf die geschilderte Weise also mit derselben Menge Kollodium viel dünnere Membranen gießen, die gleichzeitig wegen der Kollodiumstacheln, denen man die mechanischen Wirkungen von Stütz- und Brückenbogen zuschreiben kann, eine viel größere mechanische Festigkeit haben, als den dünnen Membranen ohne Stachel sonst zukommen würde.

„Diese besondere Struktur der Kollodiummembran beim Gießen nasser Filter könnte nun in der Tat die beschriebenen günstigen Wirkungen plausibel machen. Die geringere Dicke der filtrierenden Membran, bei annähernd gleicher mechanischer Stabilität, würde zweifellos die Filtrationsgeschwindigkeit steigern, verglichen mit einer massiven Kollodiumschicht aus gleicher Kollodiummenge, wie sie beim Imprägnieren trockener Papiere entsteht. Durch die Kollodiumstacheln und die dadurch bewirkte gleichmäßige Lockerung der Kollodiumschicht von der Papierschicht wird aber auch die Größe der filtrierenden Oberfläche gesteigert. Während beim trockenen Papierfilter eine innige Verbindung zwischen Papierfaser und Kollodium herbeigeführt wird, die dem Filtrans zweifellos einen größeren Widerstand entgegensetzt als beim Durchgang durch die Kollodiumschicht allein, gelangt beim Spontanfilter das Filtrans in die Hohlräume, welche von den Kollodiumstacheln gebildet werden, und die jedenfalls mit Wasser erfüllt sind. Auf diese Weise wird die Oberfläche der Kollodiumschicht beim Spontanfilter viel weitgehender zum Filtrieren ausgenutzt werden können als bei dem früheren massiven Filter.

„Die Richtigkeit dieser Erklärung der besonderen Eigenschaften der Spontanfilter wird in beinahe verblüffender Weise dargetan durch eine Beobachtung, die mit völliger Konstanz beim Vergleich des Verhaltens von Nutschen-Filtern gemacht wurde, von denen die einen mit trockenen, die anderen mit nassen Papieren hergestellt worden waren. In der Tat führte diese Beobachtung erst im Zusammenhang mit der mikroskopischen Untersuchung zu den oben gezogenen Schlüssen und wurde gleichzeitig damit erst verständlich.

„Von allen Forschern, die mit Nutschen-Filtern oder auch mit Druckfiltern gearbeitet haben, in denen Siebplatten verwendet wurden, wird angegeben, daß die Ultrafiltration wesentlich nur an den Stellen des Filters erfolgt, die unmittelbar über den Sieblöchern liegen. Bei der Ultrafiltration

stark gefärbter Kolloide zeichnen sich auf dem Filter diese Stellen in der Regel in Form deutlicher Punkte ab, entsprechend der Zahl der Sieblöcher. Auch bei den bisherigen, vom Verfasser konstruierten Nutschen-Filtern mit trocknen Papierfiltern wurde dieses Verhalten regelmäßig beobachtet. Die Punktzeichnung bedeutet natürlich eine verhältnismäßig sehr geringfügige Ausnutzung der Filterfläche. Sie zeigt auf der anderen Seite, daß durch das dichte Anliegen der Membran an die Unterlage die Ultrafiltration ganz wesentlich gehemmt, bzw. unmöglich gemacht wird. Man hat diesen Übelstand durch Verwendung besonders löcherreicher Siebplatten zu mildern versucht; bei den Bechholdschen Ultrafiltern wird bekanntlich sogar ein Drahtnetz verwendet. Auch der Verfasser hat Versuche mit Drahtnetzen an seinen Filtern gemacht, wegen der Schwierigkeit der Dichtung aber keine besonderen Erfolge erzielt.



a b

Fig. 52. Nutschen-Ultrafilter (nach der Ultrafiltration eines kolloiden Farbstoffes) (nach Wo. Ostwald).

Erklärung im Text.

„Bei den spontanen N-Filtern (= Nutschen-Filtern [d. Verf.]) zeigte sich nun sofort in auffälligster und durchaus regelmäßiger Weise eine gleichmäßige Anfärbung des Filters auf seiner ganzen Oberfläche, falls gefärbte Kolloide filtriert wurden, gleichzeitig natürlich mit der geschilderten

wesentlichen Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit. Die durch Anwendung von Netzen usw. angestrebte Vergrößerung der wirksamen Oberfläche war also durch das geschilderte Verfahren von allein erreicht worden. Der Schluß scheint zwingend, daß es die mikroskopisch beobachteten Kollodiumstacheln sind, welche hier in überaus günstiger Weise die Rolle eines mikroskopisch feinen Netzes oder eines schwammartigen Polsters übernehmen, somit die ganze Kollodiumschicht „abheben" und sie in ihrem gesamten Ausmaße der Filtration dienstbar machen. Umgekehrt ist diese Beobachtung fast als ein experimentum crucis für die Richtigkeit obiger Erklärung der besonderen Wirksamkeit der Spontanfilter anzusehen" (Wo. Ostwald)[1]).

Fig. 52a und b zeigen zwei Nutschen-Ultrafilter; in a ist ein Filter abgebildet, das auf trockenem Filtrierpapier gegossen wurde nach S. 157, in b ein solches auf nassem Filtrierpapier nach S. 158.

10. Die Modifikationen in der Ultrafilter-Herstellung.

Wie später zu zeigen ist, kommt es für viele Zwecke der Dispersoidanalyse darauf an, innerhalb aller Größenordnungen der kolloiden Systeme zu fraktionieren. Bereits Bechhold[2]) hat gezeigt, daß man mit abgestuften Ultrafiltern zwei verschieden disperse Kolloide — Berlinerblau und Hämoglobin — voneinander trennen kann. Zsigmondy[3]) gelang mit Hilfe seiner Membranfilter die Trennung von Benzopurpurin und Berlinerblau, wobei in beiden Fällen das feiner disperse Kolloid durch ein engerporiges Ultrafilter, dann von seinem Dispersionsmittel wieder abgetrennt werden konnte.

Es handelt sich darum, Maßnahmen kennenzulernen, die es ermöglichen, die Porenweite der Ultrafilter zu verändern. Dies kann, wie schon Bechhold angibt, vor allem geschehen, indem man die Konzentration der Gallerten variiert. Bei Kollodium kann man Lösungen von 6—2% Gehalt an trockner Kollodiumwolle verwenden; bei Gelatine 10—2%ige Lösungen, wenn man nach dem Verfahren Bechholds arbeitet.

Die Abhängigkeit der Filterdichte von der Gallertkonzentration geht aus folgendem Versuch Bechholds[4]) hervor: „Filtriert man eine gefärbte kolloide Lösung, z. B. Kollargol, durch eine Serie von Filtern verschiedener Dichte, z. B. 1,5%, 2,5%, 3,5%, 4%, 4,5%, 5%, so geht die Lösung durch das 1,5%ige Filter noch fast unverändert durch, das Filter ist beiderseits tiefschwarz gefärbt; durch das 2,5%ige Filter läuft noch eine tief dunkelbraune, durch das 3,5%ige Filter eine hellgelbe, durch das 4%ige Filter eine ganz schwach gefärbte Lösung, und durch das 4,5%ige und 5%ige Filter läuft scheinbar klares Wasser. Sämtliche Filter sind auf der Filterseite tiefschwarz, auf der Filtratseite ist das 2,5%ige Filter dunkel gefärbt, mit helleren Partien; das 3,5%ige Filter zeigt eine größere Anzahl dunkler

---

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **22**, 145 (1918).
[2]) H. Bechhold, Kolloide in Biol. und Medizin, 4. Aufl., 111 (Dresden 1920).
[3]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4. Aufl., 47 (Leipzig 1920).
[4]) H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. **2**, 8 (1908).

Flecken im weißen Feld; das 4%ige Filter zeigt erst einzelne dunkle Punkte, das 4,5%ige Filter immer noch vereinzelte dunkle Pünktchen, und das 5%ige Filter ist auf der Filtratseite ganz weiß. Analoges kann man bei allen gefärbten Lösungen, bei Berlinerblau, kolloidem Eisenoxyd usw., beobachten. Die Zahl der für die kolloiden Lösungen durchlässigen Stellen nimmt somit bei zunehmender Filterdichte ab. Aus der folgenden Tabelle 38 geht der Einfluß der Konzentration besonders deutlich hervor. Als Ultrafilter diente eine Eisessigkollodiummembran, die im Vakuum imprägniert wurde. Eine Membran vom Prozentgehalt *A* hält das disperse System *B* mit der Eigenschaft *C* gerade quantitativ zurück.

Tabelle 38.
Gallertkonzentration und Durchlässigkeit von Ultrafiltern (nach H. Bechhold).

A	B	C
2	Berlinerblau (+ lysalbinsaures Na) Platinsol nach Bredig Kolloides Eisenoxyd	Mittlere Teilchengröße n. Zsigmondy ca. 44 $\mu\mu$
2,5	Kasein in Milch	
3	Koll. Arsensulfid (+ lysalbinsaures Na) Goldlösung (Zsigmondy Nr. 4) (+ lysalbinsaures Na) Bismon (Koll. Wismutoxyd nach Paal)	Teilchengröße ca. 40 $\mu\mu$
3,5	Lysargin (koll. Ag Paal) Kollargol (koll. Ag Heyden) Goldlösung (Zsigmondy Nr. 0) mit lysalbinsaurem Na	Teilchengröße ca. 20 $\mu\mu$ Teilchengröße ca. 4 $\mu\mu$
4	Hämoglobinlösung 1% Gelatinelösung 1%	
Etwas über 4	Diphtherietoxin	
4—4,5	Serumalbumin	Mol. Gew. 5000—15000
4,5	Protalbumose Kieselsäure	
8	Deuteroalbumosen A	Mol. Gew. ca. 2400
10	Deuteroalbumosen B und C Lackmus Dextrin Kristalloide	} Passieren in Spuren Mol. Gew. ca. 965, passiert in kleinen Mengen. Passieren glatt

Bei der Herstellung der Spontan-Ultrafilter nach Wo. Ostwald hat man mehrere Möglichkeiten, die Durchgangsgröße zu variieren. Wie in der

wiedergegebenen Vorschrift verlangt wird, soll man angewärmtes Wasser zum Benetzen des Filtrierpapiers und „vorsichtig" angewärmte Kollodiumlösung verwenden.

Eine andere Maßnahme zur Änderung der Porengröße der Ultrafilter ist die Variation der Trocknungszeiten[1]). Wenn man die Pausen zwischen dem Guß und der Koagulation des Geles (bei den Spontan-Ultrafiltern Wo. Ostwalds außerdem noch die Pause zwischen beiden Güssen) kurz wählt, so erhält man durchlässigere Ultrafilter, als wenn man längere Zeit wartet. Diese Variation läßt sich tatsächlich fast von 0 bis ∞ durchführen. Taucht man das Kollodiumfilter ganz kurz nach dem Guß in das Wasser ein, so wird es trüb und vollständig durchlässig; wartet man bis zum vollständigen Verdunsten des Alkohols, so wird das Kollodiumhäutchen wasserdicht.

Daß man endlich die Mittel, die Schoep angegeben hat (s. Abschnitt 6), bzw. andere Zusätze zu jedem Ultrafilterguß verwenden kann, ist selbstverständlich. Asheshov[2]) zeigte z. B., daß kleine Mengen von Azeton die Durchlässigkeit herabsetzen, Amylalkohol sie dagegen erhöht. Eine andere Methode, die Brown[3]) zuerst beschrieb, besteht darin, daß man Kollodiumhäute zunächst durch Eintrocknen undurchlässig macht und dann mit Alkoholen[4]) nachbehandelt; mit derartigen Ultrafiltern hat auch Collander[5]) gearbeitet.

11. Die Ultrafilter für Organosole.

Die Tatsache, daß disperse Systeme in organischen Dispersionsmitteln bisher erheblich weniger untersucht worden sind als die wäßrigen Dispersoide, spiegelte sich auch darin wider, daß es nur wenige Angaben zur Ultrafiltration organischer Systeme gibt. Bechhold berichtet, daß man das Wasser in den künstlichen Membranen sukzessive durch organische Flüssigkeiten ersetzen kann. Will man z. B. eine benzolische Lösung untersuchen, so verdrängt man zunächst das Wasser des Ultrafilters durch Alkohol oder Azeton, dieses dann durch Benzol. Inwieweit sich hierbei die Porenweite der Filter ändert, entzieht sich bisher unserer Kenntnis. Bechhold berichtet[6]), daß es ihm z. B. gelang, „aus einer technischen Chlorophyllösung in Alkohol, die neben Chlorophyll im wesentlichen Wachse, Fette usw. enthält, das Chorophyll zurückzuhalten, während die Fette usw. das Filter passierten". Alkoholische Mastix-, Seifen- und Tanninlösungen scheinen zum größeren Teil echte Lösungen zu sein, da sie auch sehr dichte in Alkohol überführte Kollodiumfilter passieren.

---

[1]) Siehe z. B. C. J. Farmer, Journ. Biol. Chemie 32, 447 (1917); F. E. Bartell und D. C. Carpenter, Journ. of Phys. Chem. 27, 101 (1923).
[2]) J. N. Asheshov, Compt. rend. Biol. 92, 362 (1925).
[3]) Brown, Biochem. Journ. 9, 591 (1915).
[4]) S. a. R. E. Liesegang, Zeitschr. f. biol. Technik u. Method. 2, 151 (1911).
[5]) R. Collander, Societas Scient. Fennica. Comment. biol. 1926; Chem. Zentralbl. 1926, II, 720.
[6]) H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. 2, 5 (1908); 36, (Erg.-Band) 259 (1925).

Ein anderer Weg zur Ultrafiltration organischer Sole ist die Verwendung andersgearteten Materials, das chemisch nicht angegriffen wird. Dünne Kautschukfolie kann z. B. für Systeme verwendet werden, deren Dispersionsmittel eine nicht zu niedrige Dielektrizitätskonstante hat, da sonst die Quellung zu hohe Beträge annimmt[1]). Auch die aus präparierten Schafsblinddärmen bestehenden „Fischblasen“-Kondoms, die „ein sehr dünnes, gleichmäßiges elastisches Material, leider nur recht teuer“ (Bechhold), darstellen, ebenso wie die landesüblichen, wohlfeileren Gummikondoms, sind für die Ultrafiltration von Organosolen wohl geeignet.

Wahrscheinlich sind auch die aus elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel hergestellten Ultrafilter Mannings[2]) gerade für die Ultrafiltration von Organosolen geeignet; doch fehlen hierüber noch die Erfahrungen.

12. Das Ultrafiltrationsgerät.

Während man bei der Filtration durch Papierfilter über die apparative Handhabung gar nicht im Zweifel sein kann, da das nachgiebige Material, ohne beschädigt zu werden, beliebig zusammengelegt und somit als glattes oder Faltenfilter der Innenseite eines Trichters angepaßt werden kann, erfordert die Verwendung von Ultrafiltern meist Filtrationsapparaturen. Einzig die Spontan-Ultrafilter Wo. Ostwalds können in derselben Art verwendet werden wie die Papierfilter; dies ist selbstverständlich ein außerordentlich großer Vorteil gegenüber allen anderen Ultrafiltern.

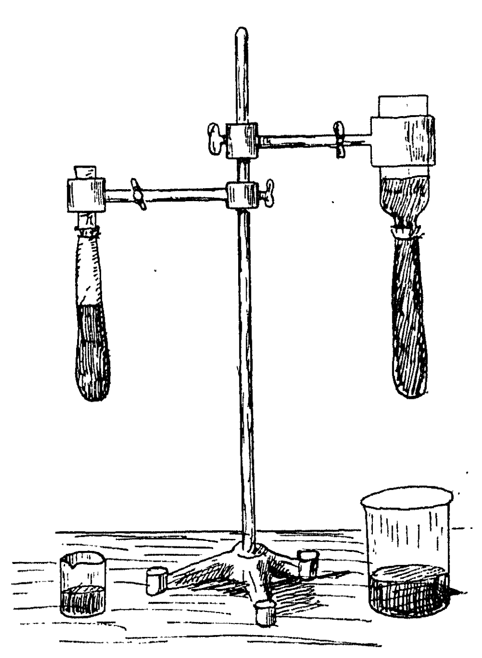


Fig. 53. Die Befestigung sackförmiger Ultrafilter (nach A. Schoep). Erklärung im Text.

Der Form nach kann man die Ultrafilter einteilen in sackförmige und scheibenförmige.

Die sackförmigen Ultrafilter befestigt man am besten so, daß man in ihre obere Öffnung eine Glasröhre oder einen Trichter einbindet. Als Befestigungsmittel benutzt man eine Gummischnur, wie man sie zum Zusammenhalten kleinerer Pakete benutzt. Die Fig. 53 zeigt die Anordnung links für kleinere, rechts für größere Filtratmengen. Will man höhere

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **29**, 100 (1921).
[2]) J. Manning, Journ. Chem. Soc. London **1926**, 1127.

Drucke anwenden, so kann man ein Steigrohr aufsetzen, wie es die Fig. 54 nach einer Zeichnung von Bary[1]) angibt. Hierbei ist die Ultrafilterhülse über einen Kautschukstopfen gezogen, mit dem sie durch Kollodium dicht verbunden werden kann, nachdem ebenfalls eine Ligatur mit Gummifäden angelegt worden ist. Das Abdichten mit Kollodium (oder, sofern es sich um die Verbindung Kollodium-Glas handelt, mit Kautschuk, der nach dem Vorschlag Wo. Ostwalds [s. u.] in ätherischer Lösung verwendet wird), ist in jedem Falle zu empfehlen.

Fig. 54. Die Befestigung sackförmiger Ultrafilter am Steigrohr (nach P. Bary). Erklärung im Text.

Für die Befestigung scheibenförmiger Ultrafilter sind mehrere Möglichkeiten vorhanden. Die Spontan-Ultrafilter Wo. Ostwalds können z. B. direkt in einen Büchnertrichter gegossen werden. Da Kollodium am Porzellan nicht haftet, gießt man an der Berührungsstelle zunächst ein Kautschukband, das am Porzellan haftet und an das sich das Kollodium dicht anlegt. Die Vorschrift hierfür lautet im Original[2]): „Um eine größere Filterfläche zu haben und stärkere Saugdrucke anwenden zu können, benutzt man die bekannten Porzellannutschen (s. Fig. 52 auf S. 161), Büchnertrichter, zur Montierung von Ultrafilterscheiben... Man suche sich zunächst solche Nutschen aus, die einen möglichst ebenen und horizontalen Siebboden haben. Zur ultradichten Befestigung des Filters gießt man im inneren Hohlrand der Nutsche zunächst ein Gummiband. Hierfür stellt man sich eine ca. 2%ige Lösung von Rohkautschuk in Äther her, indem man den Kautschuk möglichst klein schneidet, mit Äther übergießt und das Gemisch an einem warmen dunklen Orte stehenläßt. In Gegenwart von Licht zersetzt sich die Lösung bald und wird unbrauchbar. Von der überstehenden klaren Kautschuklösung gießt man etwa 2 ccm in den inneren Hohlrand der Nutsche und erzeugt durch Drehen und Verdunstenlassen des Äthers einen sehr dünnen Kautschukring. Da das Gummiband nur den Zweck hat, zwischen Porzellan und Papier bzw. Kollodium als Klebeschicht zu dienen (Kollodium und Porzellan oder Glas haften nicht aufeinander), kann es und soll es möglichst dünn sein. Man legt sodann ein gut passendes, insbesondere nicht zu großes, trocknes Filterblatt in die horizontal gestellte Nutsche und gießt destilliertes Wasser darauf. Nach dem Abtropfen drückt man evtl. mit dem Finger das Filter vorsichtig am Rande an. Es dürfen keine Falten entstehen; kleinere verziehen sich von selbst, wenn man das Papier etwa eine Viertelstunde abtrocknen läßt. Sodann entfernt man sorgfältig die letzten Mengen tropfbaren Wassers, indem man z. B. die Nutsche nach vorn geneigt

[1]) P. Bary, Les colloides, 119 (Paris 1921).

[2]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchemie, 1. Aufl., 26 (Dresden 1920).

aufstellt und einen sich etwa noch ansammelnden Tropfen mit Filtrierpapier aufnimmt. Man nehme sich dabei in acht, das Gummiband nicht durch Wischen zu zerreißen.“ Nun bringt man die zwei Güsse auf das nasse Filter, wie in Abschnitt 8 dargelegt ist.

An Stelle einer mit einer Filtrierpapierscheibe versehenen Nutsche kann man auch das Ultrafiltrationsgerät nach Bechhold-König[1]) verwenden, das aus Porzellangefäßen besteht, die eine oder mehrere poröse Flächen besitzen (s. Fig. 55 und 56). Ähnlich den auf S. 140 erwähnten Porzellanfiltern, bestehen diese Flächen aus einer zusammengesinterten körnigen Porzellanmasse. In die Poren dringt bei der Imprägnation nach Bechhold (s. S. 151) die Kollodium- oder Gelatinelösung ein und wird

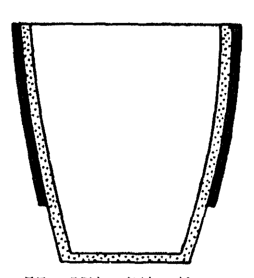


Fig. 55. Ultrafiltrationsgerät in Goochtiegel-Form (nach H. Bechhold und König).
An den stark ausgezogenen Flächen bedeckt eine undurchlässige Glasur die punktiert gezeichnete poröse Porzellanmasse.

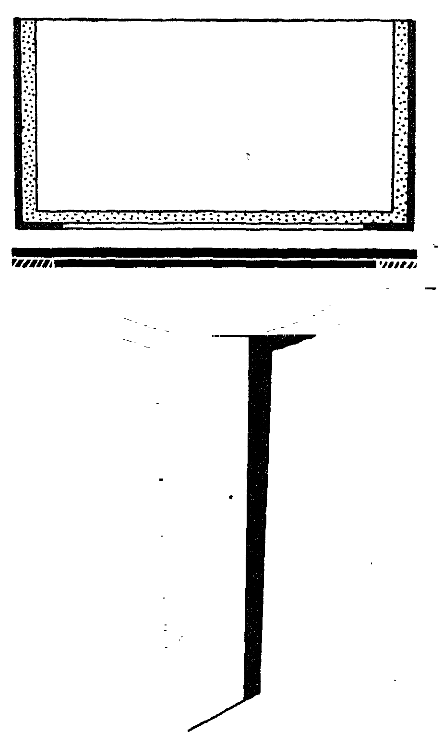


Fig. 56. Ultrafiltrationsgerät in Nutschenform (nach H. Bechhold und König).
Schwarze Striche: Glasiertes undurchlässiges Porzellan; punktierte Striche: poröses Porzellan; schraffiert: Gummiring.
Die eigentliche Nutsche ist abnehmbar und wird auf die (schräg schraffierte) Gummidichtung des Trichterteiles aufgesetzt.

koaguliert[2]). Selbstverständlich kann man auch über dem nassen Porzellan-Ultrafiltergerät mittels zweier Güsse ein Ostwaldsches Spontanfilter gießen (s. S. 158). Einen Vorteil sieht der Verfasser für dispersoidanalytische Ultrafiltration nicht in der Verwendung des Gerätes, denn die hohen Drucke, deren Ertragen der besondere Vorteil des Gerätes bei präparativen Arbeiten ist, kommt bei Bestimmung der Korngröße durch Ultrafiltration nicht in Frage.

---

[1]) H. Bechhold und J. König, D.R.P. 409192.
[2]) H. Bechhold und L. Gutlohn, Zeitschr. f. angew. Chem. **1924**, 494.

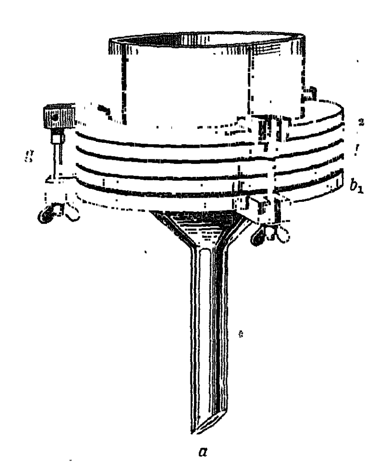


Fig. 57.
Porzellan-Ultrafiltrationsapparat (nach R. Zsigmondy).

a = Trichterteil mit oberem Flansch c.
b_1 und b_2 = Metallringe, die durch die Klemmschrauben g aufeinandergepreßt werden.
d = Siebplatte, auf die das Ultrafilter gelegt wird.
e = unterer Flansch des Aufsatzteiles f.
Zwischen c und d und zwischen d und e liegen Gummiringe.

Die Befestigung scheibenförmiger Ultrafilter in Porzellangerät, die (mit Hilfe des erwähnten gegossenen Gummibandes) nach Erfahrungen des Verfassers auch mit käuflichen Ultrafiltern (z. B. den Zsigmondyschen Membranfiltern) möglich ist, hat den Vorteil, daß man mit dem gewöhnlichen Laboratoriumsgerät auskommen kann. Es ist in jedem Laboratorium, wo die Frage, ob ein System molekular- oder kolloiddispers ist, häufiger gestellt wird, das Bereithalten eines spontanen Nutschen-Ultrafilters wohl zu empfehlen.

Der Nachteil der Methode ist, daß man für jedes Ultrafilter eine eigene Nutsche benötigt, was kostspielig und platzraubend ist (die Ultrafilter müssen unter Wasser aufbewahrt werden!), wenn man zur quantitativen Dispersoidanalyse eine Serie in ihrer Porengröße abgestufter Ultrafilter verwenden muß. In solchen Fällen erweisen sich die Apparate brauchbar, die ein Auswechseln der Ultrafilter ermöglichen. Es sind hierfür eine große Anzahl verschiedener Apparate in der Literatur beschrieben worden. Für die Zwecke der Dispersoidanalyse kommt nur eine beschränkte Anzahl von Arten in Frage, da man z. B. aus theoretischen Gründen auf Ultrafiltrationsdrucke von über 1 Atmosphäre von vornherein in weitaus den meisten Fällen verzichten muß. So kommen die Apparate Bechholds nur in den seltensten Fällen in Frage, so daß auf ihre Wiedergabe unter Verweis auf die Literatur verzichtet werden kann[1]). Sehr geeignet dagegen ist der Filtrationsapparat nach Zsigmondy, der in Porzellan, in Metall und Hartgummi geliefert wird[2]). Wie Fig. 57 zeigt, besteht der Apparat aus drei Teilen, dem Trichter a, der Siebplatte d und dem Aufsatzteil f. Alle drei Bestandteile sind so aufeinander eingeschliffen, daß

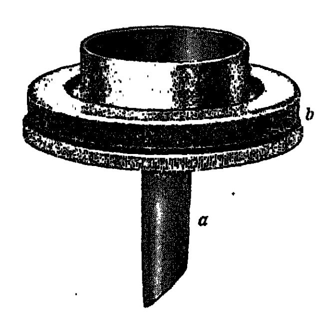


Fig. 58. Ultrafiltrationsapparat aus Bronze (n. R. Zsigmondy).

a = Trichterteil
b = Überwurfring
c = Aufsatzteil

[1]) H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. 2, 5 (1907).

[2]) Die Filtrationsapparate nach Zsigmondy, Thiessen sowie der Buwa-Apparat sind durch die Vereinigung der Göttinger feinmechanischen Werkstätten zu beziehen; siehe auch G. Jander, Zeitschr. f. angew. Chemie **53**, 721 (1922).

sie flüssigkeitsdicht mit Klemmschrauben *b* aufeinandergepreßt werden können. Praktischer ist die Modifikation, die in Fig. 58 angegeben ist; bei dieser wird mittels Überwurfring *b* der Verschluß erzielt. Auf die Siebplatte wird zunächst eine Filtrierpapierscheibe gelegt, die nach S. 160 die Filtration bedeutend erleichtert; diese ist nur dann fortzulassen, wenn die auf S. 155 erwähnten Gründe dagegen sprechen. Nun wird das Ultrafilter aufgelegt und die Flügelmuttern des Apparates (bzw. der Überwurfring) zunächst schwach angezogen; erst wenn unter dem Filter ein bedeutendes Vakuum entstanden ist, zieht man fest an; durch diese Maßregel vermeidet man in vielen Fällen das Reißen der Filter.

Für die Zwecke der Dispersoidanalyse ist ganz besonders praktisch die Verwendung von zwei kleineren Apparaten, die nur einige Kubikzentimeter Füllung verlangen. Dies ist der sog. Buwa-Apparat (Fig. 59) und der Thiessensche Apparat, den Fig. 60 zeigt. Der Buwa-Apparat besteht im wesentlichen aus einem Kautschukstopfen, in den eine Siebplatte eingelassen ist, und der im ganzen auf einen Kelch montiert ist. Auf den Stopfen wird, evtl. mit Unterlage einer Filter-

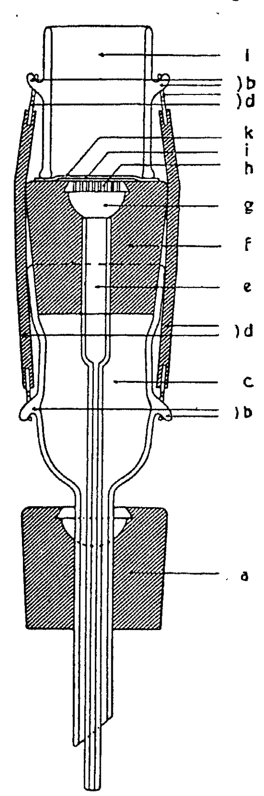


Fig. 59.
Der Buwa-Apparat.

a = Gummistopfen;
b = Glasvorsprünge zur Befestigung der Zugfedern *d*;
c = Hohlraum, dessen Evakuieren die Belastung des Ultrafilters durch das Vakuum reguliert;
g und *e* = inneres Lumen, in dem sich das Ultrafiltrat sammelt;
f = Gummistopfen, der die Unterlage für die Siebplatte *h* und den Glasring *l* darstellt; letzterer wird durch die Federn *d* auf das Ultrafilter *k* (mit Filtrierpapier *i* als Unterlage) gepreßt und bildet das Gefäß zur Aufnahme des zu ultrafiltrierenden Systems.

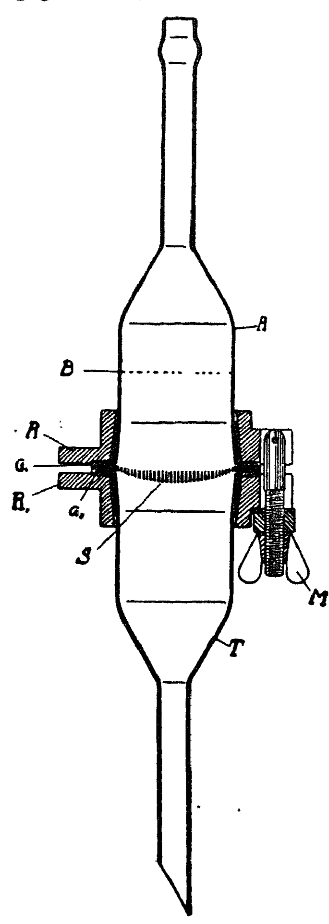


Fig. 60.
Der Thiessensche Ultrafiltrationsapparat.

A = Oberteil für Druck-Ultrafiltration;
B = Oberteil (bis zur punktierten Linie) zur Filtration unter hydrostatischem Druck oder vor der Wasserstrahlpumpe;
R und R_1 = Verschlußringe, die durch drei Flügelschrauben *M* aufeinandergepreßt werden;
S = Siebplatte, die am Rand durch die Gummistulpen G_1 und G_2 gedichtet wird; auf diese kommt das Ultrafilter;
T = trichterförmiges Unterteil.

scheibe (s. o.), das Ultrafilter gelegt; dieses wird nach unten festgedrückt durch einen Glasrand, der mit dem Glaskelch durch Gummizüge verbunden ist. Bei dem Thiessenschen Apparat[1]) dagegen wird durch Verschraubung das Ultrafilter gegen die Siebplatte gepreßt, wodurch ein etwas besserer Verschluß ermöglicht wird. Außerordentlich einfach ist endlich der Apparat Greiners[2]) (Fig. 61), der aus zwei Glaszylindern besteht, die durch eine Gummimanschette aufeinander festgehalten werden und zwischen sich eine kleine Porzellansiebplatte tragen, auf die das Ultrafilter, eventuell mit Filtrierpapierunterlage (s. o.), gelegt wird.

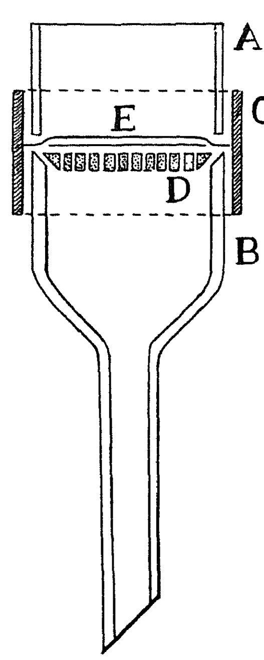


Fig. 61.
Der E. Greinersche Filtrationsapparat (nach Boëtius).
A = Oberes Teil, Glasring als Gefäß für das zu ultrafiltrierende System.
B = Unteres Teil, trichterförmig zum Aufsetzen auf eine Saugflasche.
C = Gummiring.
D = Siebplatte.
E = Ultrafilter, unter dieses eventuell eine Scheibe Filtrierpapier.

Alle die letztgenannten Apparate haben den großen Vorteil, eine schnelle Auswechslung der Ultrafilter unter tunlichstem Schutz dieser vor Beschädigung zu ermöglichen.

13. Die Bestimmung der relativen Porenweite der Ultrafilter.

Ehe man eine dispersoidanalytische Messung mit einem Ultrafilter vornimmt, hat man sich zu vergewissern, daß das Filter dicht ist; und zwar dicht für die Teilchengröße, die man bestimmen will. So kann man das Eichen je nach dem Zweck, den das Ultrafiltrieren haben soll, einteilen in die Eichung zum Zwecke der Gruppenanalyse und zum Zwecke der Feinanalyse.

Handelt es sich also zunächst darum, durch die Ultrafiltration festzustellen, ob ein vorliegendes System kolloid- oder molekulardispers ist, so muß das Ultrafilter alle Kolloide zurückhalten. In diesem Falle führt die Probefiltration eines bekannten Systems am besten zum Ziel. Bechhold[3]) empfiehlt die Ultrafiltrierung einer 1%igen Hämoglobinlösung (Hämoglobin in lamellis, Merck). „Hält das Filter dieses zurück, so ist es auch undurchlässig für die meisten anorganischen Kolloide (mit Ausnahme von frischer Kieselsäure).“ An anderer Stelle weist Bechhold[4]) auf die Untersuchungen Lemanissiers hin[5]), wonach frischgelöstes

[1]) P. A. Thiessen, Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 76 (1924).
[2]) E. Greiner, Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 724 (1925). Der Apparat ist durch die Glasbläserei Ephraim Greiner in Stützerbach (Thür.) zu beziehen.
[3]) H. Bechhold, Kolloide in Biol. u. Medizin, 4. Aufl., 108 (Dresden 1922).
[4]) H. Bechhold, Koll.-Zeitschr. **2**, 6 (1907).
[5]) J. Lemanissier, Études des Corps Ultramicroscopiques (Paris).

Hämoglobin noch grobdisperse Teilchen zeigt, die, wie man im Ultramikroskop sieht, nach 48 Stunden vollständig verschwinden. Aus diesem Grunde empfiehlt Bechhold, solche Lösungen zu verwenden, die zwei Tage im Eisschrank gealtert sind. — Nach den Erfahrungen des Verfassers ist es empfehlenswerter, frische Hämoglobinlösung zu benutzen, die man sich leicht aus Blut nach der Angabe Brinkmans und v. Szent-Györgyis[1]) herstellen kann: Man zentrifugiert defibriniertes Rinderblut scharf, gießt das Serum ab und wäscht die Blutkörperchen unter Umschütteln mit physiologischer Kochsalzlösung. Dann zentrifugiert man nochmals und löst nun, nach Abgießen der Waschflüssigkeit, die Blutkörperchen in destilliertem Wasser auf; dann reinigt man die Lösung wiederum durch scharfes Zentrifugieren von den Formelementen (Stromata usw.). — Blut von anderen Tieren oder von Menschen gibt die gleichen Ergebnisse.

Einfacher als die „Hämoglobin"-Methode Bechholds ist die Eichung mit kolloiden Farbstoffen, die Wo. Ostwald[2]) vorgeschlagen hat. Sowohl das Nachtblau

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2 = N - C_6H_4 \searrow \\ (C_2H_5)_2 = N = C_6H_4 \nearrow \\ \quad\quad \searrow Cl\end{matrix} C - C_{10}H_6 - NH \cdot C_7H_7$$

als auch das Kongorot[3])

$$\left\langle \begin{matrix} C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_5 \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \right. \\ C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_5 \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$$

eignen sich hierfür, da sie keine nachweisbare molekulardisperse Phase in wäßriger Lösung zeigen. Von letzterem Farbstoff hebt an anderer Stelle Ostwald[4]) hervor, daß er sich besonders eigne, „namentlich da eine Einwirkung der minimalen, vom Filter aufgenommenen Farbstoffmengen auf später zu filtrierende Lösungen nicht angenommen werden kann. Bei undichtem Filter zeigt sich der Farbstoff in kleinen roten Pünktchen und Flecken, einem Ausschlag vergleichbar, auf der Rückseite des Ultrafilters". — Ein anderes System, das sich gut zum Eichen der Ultrafilter eignet, da es farblos ist, die Ultrafilter also ihre weiße Farbe behalten, ist Mastixhydrosol. Dieses stellt man so her, daß man 10—15 ccm einer 1%igen alkoholischen Lösung von Mastix zu 100 ccm destilliertem Wasser unter kräftigem Umschütteln möglichst tropfenweise zugibt; das Vertreiben des Alkohols durch Erwärmen ist für vorliegende Zwecke unnötig; unerhitzte Sole sind jahrelang haltbar.

---

[1]) R. Brinkman und A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Zeitschr. **139**, 261.

[2]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1. Aufl., 25 (Dresden 1920).

[3]) Beide Farbstoffe am besten von Dr. Grübler in Leipzig zu beziehen.

[4]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **23**, 74 (1918).

Nach Zsigmondy[1]) eignen sich die mit Hydroxylamin nach der Keimmethode hergestellten Goldsole vorzüglich zum Eichen der Ultrafilter.

Es sei auch an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, daß es durchaus nötig ist, **jedes** Ultrafilter vor dem Gebrauch zu eichen, auch wenn es schon vorher mit Erfolg benutzt worden ist. Man erspart sich viele Fehlanalysen, wenn man das Filter, in den Apparat eingespannt, prüft und nach befriedigendem Ausfall der Eichung an dem Filtrationsapparat nichts mehr ändert, da man nie voraussehen kann, ob stärkeres Anziehen der Schrauben usw. Risse erzeugt, die dann zu schweren Irrtümern Veranlassung geben können.

Wichtiger und zugleich schwieriger ist die Eichung der Ultrafilter zu feinanalytischen Zwecken. Man kann hierbei eine relative und eine absolute Eichung unterscheiden. Die relative besteht darin, daß man Probefiltrationen mit mehreren in bezug auf den Dispersitätsgrad abgestuften dispersen Systemen vornimmt, deren Dispersitätsgrad man relativ oder absolut kennt. Es sind von verschiedenen Forschern Reihen aufgestellt worden, in denen Farbstoffe und andere disperse Systeme der Teilchengröße nach angeordnet sind; diese ist auf anderem Wege festgestellt worden. Die Tabelle 39 zeigt 6 Reihen, deren einzelne Glieder so angeordnet sind, daß die gröberen Dispersoide am Anfang und die Systeme mit den feinsten Teilchen am Ende stehen; die Größenordnung der letzteren nähert sich also bedeutend den molekularen Dimensionen. Zu den einzelnen Reihen ist folgendes zu bemerken:

In Reihe I sind als geeignete Eichflüssigkeiten Systeme wiedergegeben, die Bechhold[2]) vorgeschlagen hat. Die Verwendung dieser Reihe, die nur deshalb hier stehen möge, weil sie historisch die erste und bisher einzige Serie von Lösungen zum speziellen Zweck der Ultrafiltereichung darstellt, ist jedoch bedenklich, denn Bechhold hat erst durch Ultrafiltration durch verschieden konzentrierte Gallertfilter (s. S. 162) die Reihenfolge aufgestellt. Da er mit dieser Reihe erst die Gültigkeit der gesetzmäßigen Abhängigkeit von Porengröße und Gallertkonzentration bewiesen hat, wäre es eigentlich ein circulus vitiosus, mit dieser Reihe nun wieder Porenweiten zu bestimmen. Ein anderer Nachteil der Reihe ist die Verschiedenartigkeit der angewandten Substanzen, die sich zum Teil emulsoid, zum Teil suspensoid lösen, was einen Einfluß auf die Auswertung der dispersoidanalytischen Ultrafiltration (s. u.) haben kann.

Die Reihe II ist von Höber und Kempner[3]) aufgestellt worden, und zwar auf Grund ultramikroskopischer Beobachtungen. Unter *a* sind typisch kolloide Systeme, die ultramikroskopisch vollständig auflösbar sind, wiedergegeben; unter *b* sog. Übergangssysteme, die nur partiell

[1]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **103**, 1 (1908); R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, 67 (Leipzig 1925).

[2]) H. Bechhold, Kolloide in Biol. und Medizin, 4. Aufl., 108 (Dresden 1922).

[3]) R. Höber und F. Kempner, Biochem. Zeitschr. **11**, 105 (1908).

optisch auflösbar sind; unter *c* molekulardisperse Systeme, die kein Ultrabild mehr liefern. Die mit Klammern zusammengefaßten Farbstoffe haben etwa den gleichen Dispersitätsgrad; sie lassen sich, nach den Erfahrungen des Verfassers, durch Ultrafiltration nicht voneinander trennen.

Teague und Buxton[1]) haben eine Anzahl Farbstoffe auf ihren Dispersitätsgrad untersucht (Reihe III), und zwar um zu zeigen, daß die Größe des Molekulargewichts für die Diffusionsgeschwindigkeit nicht allein maßgebend ist, wie Krafft behauptet hatte[2]). In dieser Reihe sind unter *A* die typischen Kolloide angeführt, die bei Zimmertemperatur und bei 37° keine Diffusion zeigen; unter *B* sind die „hochkolloiden" Farbstoffe verzeichnet, die in der Wärme geringe Diffusion ergeben; der unter *C* stehende Farbstoff gehört zu den sog. Übergangssystemen und diffundiert bei Zimmertemperatur langsam, bei 37° schnell; die Stoffe unter *D* endlich sind molekulardispers und diffundieren bereits in der Kälte schnell. – Die Zahlen vor den Farbstoffnamen geben das Molekulargewicht der Substanzen an. Man sieht daraus, daß diese Größe dispersoidanalytisch tatsächlich nicht verwendbar ist.

Die Reihe IV enthält Meßwerte von Schulemann[3]); dieser untersuchte den Dispersitätsgrad von Farbstoffen mittels Diffusiometrie. Die Zahlen geben an, wieviel nun der Diffusionsvorgang innerhalb 8 Tagen fortschreitet, wenn die Farbstoffe aus einer 2%igen Gelatinegallerte in eine gleichkonzentrierte farbstofffreie Gallerte diffundieren. Die Buchstaben vor den Farbstoffnamen geben an, ob die Farbstoffe zu der Trypanblaureihe (T) oder Benzopurpurinreihe (B) gehören; die Zahlen verweisen auf die Farbstofftabellen von Schultz.

Die Diffusionswerte von Farbstoffen, die in Reihe V wiedergegeben sind, wurden von Auerbach ermittelt[4]); der angegebene Diffusionskoeffizient, nach Einstein (s. S. 185) ein genaues Maß für die Teilchengröße, bedeutet die Anzahl Millimeter, die bei der Diffusion in eine 4%ige Gelatine bei 20° in 36 Stunden zurückgelegt werden. Die Farbstoffe wurden in 0,1%igen Lösungen angewendet; sie sind alle von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfa) hergestellt.

Die Reihe VI ist von v. Möllendorff[5]) aufgestellt worden; die Farbstoffe sind ebenfalls nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit angeordnet worden; die Zahlen hinter den Farbstoffnamen geben den Fortschritt der Diffusion in 10%iger neutralisierter Handelsgelatine in Millimeter nach 24 Stunden an (Farbstoffkonzentration 0,01 normal).

Man ersieht aus der Tabelle 39, daß bei derartigen Angaben eine genaue Bezeichnung der Farbstoffe erforderlich ist. Für die Angabe „Chicagoblau"

---

[1]) O. Teague und B. H. Buxton, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 469, 489 (1907); **62**, 287 (1908).

[2]) F. Krafft, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 1608 (1899).

[3]) W. Schulemann, Biochem. Zeitschr. **80**, 1 (1916).

[4]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **29**, 191 (1921).

[5]) W. v. Möllendorff, Archiv f. mikr. Anatomie **90**, 520 (1918).

(Reihe V) z. B. würde die Diffusionszahl 1,5 und 3,0 richtig sein; erst die Angabe Chicagoblau RW, bzw. 6 B, kennzeichnet den Farbstoff; ja, es ist manchmal sogar erforderlich, die Provenienz des Farbstoffes anzugeben:

Tabel

Der relative Dispersitätsgrad von Farbstoffe

Reihe I	Reihe II	Reihe III	
Berlinerblau	a) Berlinerblau }	540 Nachtblau }	A
Platinsol (Bredig)	Kongorot }	680 Azoblau }	
Kasein (Milch)	Alkaliblau 3 B }	650 Kongorot }	
Arsentrisulfid (H. Schulze)	Bayrischblau }	575 Alkaliblau }	
Goldlösung (Zsigmondy Nr. 4), ca. 40 $\mu\mu$	Anilinblau }		
Bismon (Bi, Paal)	Violettschwarz	600 Anilinblau }	B
Lysargin (Ag, Paal)	Nigrosin	400 Nilblau }	
Kollargol (Ag, Heyden), ca. 20 $\mu\mu$	Indulin		
Goldlösung (Zsigmondy Nr. 0), ca. 1—4 $\mu\mu$	Anilinorange }	250 Neutralrot	C
1%ige Gelatinelösung	Indigokarmin }		
1%ige Hämoglobinlösung, Mol.-Gew. 16000		320 Alizarinrot }	D
Serumalbumin, Mol.-Gew. 5000 bis 15000	b) Säurefuchsin	350 Bismarckbraun }	
Diphtherietoxin	Methylviolett	650 Eosin }	
Protalbumose	Neutralrot	290 Safranin }	
Lysalbinsäure (Paal)	Capriblau	210 Chrysoidin }	
Deutroalbumose A		320 Methylenblau }	
Deutroalbumose B, Mol.-Gew. 2400	c) Eosin		
Lackmus	Nilblau		
Grenzdextrin 2 (Lintner & Düll), Mol.-Gew. 980	Methylenblau		
	Magdalarot		

Benzopurpurin 4 B (Grübler) hat z. B. 0 (Reihe IV), der gleiche Farbstoff (Gr. E) 1,5! Aus diesem Grunde sind die Angaben vieler Autoren nicht zu verwenden, weil die genaue Bezeichnung der Farbstoffe fehlt.

39.
usw. zum Eichen der Ultrafilter.

Reihe IV			Reihe V		Reihe VI	
T. 485	Oxaminschwarz 2 R	0	Kolumbiagrün	0	Basler Blau BB	0
T. 486	Oxaminviolett techn. rein	0	Kolumbiaschwarzgrün	0	Basler Blau R	0
T. 268	Diaminbetaschwarz B pat.	0	Azoblau	0,5	Viktoriablau 4 RS	1
T. 138	Chicagoblau B	0	Benzopurpurin 4 B	0,6	Viktoriablau B	2
T. 4	Azoblau	0	Toluylenorange G	0,6	Viktoriablau R	4
B. 92	Kongo	0	Kongokorinth G	0,6	Toluidinblau	4
B. 201	Benzopurpurin 4 B (Grübler)	0	Benzopurpurin 6 B	0,8	Indazin M	7
B. 53	Benzopurpurin 10 B (Gr. E)	0	Kolumbiagelb	0,8	Nilblausulfat	7
B. 269	Dianilrot 10 B, konz.	0	Kolumbiabordeaux B	1,0	Nilblauchlorhydrat	8
B. 205	Diaminrot 3 B (Grübler)	0	Kongo	1,0	Vesuvin 4 BG	10
T. 139	Chicagoblau R	0,5	Chicagoblau RW	1,5	Neutralrot	10
T. 303	Zinnoberscharlach G	0,5	Azetopurpurin 8 B	1,5	Methylviolett 5 B	10
B. 288	Dianilrot 4 B, konz.	0,5	Brillantkongo G	1,6	Rosanilinbase	11
B. 213	Diazurin B	0,5	Brillantpurpurin R	1,7	Kristallviolett 6 B	11
T. 107	Dianilblau G	1,0	Mikadoorange GO	1,8	Chrysoidin R	12
T. 304	Zinnoberscharlach RF	1,0	Kolumbiaviolett R	1,8	Akridinrot 3 B	13
B. 54	Baumwollrot 4 B	1,0	Naphthogenblau 2 R	2,0	Diamantfuchsin	13
B. 322	Rosazurin B	1,0	Kolumbiaechtscharlach 4 B	2,0	Methylenblau BX	13
258	Salmrot B	1,0	Benzopurpurin 10 B	2,2	Rhodamin B extra	14
B. 287	Dianilrot, extra stark	1,5	Brillantkongoblau 2 RW	2,5	Methylenblau rektif.	14
B. 52	Benzopurpurin 4 B (Gr. E.)	1,5	Kongo-Reinblau	3,0	Methylgrün	15
B. 203	Benzopurpurin 6 B (Grübler)	1,5	Chicagoblau 6 B	3,0	Bismarckbraun	15
B. 200	Benzopurpurin B (Grübler)	1,5	Kolumbiablau G	3,5	Rhodamin O	15
B. 206	Hessisch-Purpur N	1,5	Solaninrot 8 BL	3,8	Rhodamin S extra	15
B. 204	Diaminrot B (Grübler)	1,5	Goldgelb 3 G	4,0	Rhodamin B (Kahlbaum)	15
T. 252	Baumwollponceau	2,0	Kolumbiaschwarz HWDB	4,0	Rhodamin 3 B extra	16
B. 208	Hessisch-Bordeaux (Grübler)	2,0	Curcumin S	4,5	Capriblau G O N	16
B. 86	Brillantkongo G	2,5	Chrysophenin G	7,0	Methylenblau BB	17
B. 273	Toluylenrot (Gr. E)	2,5	Sambesischwarz D	7,0	Methylengrün	17
B. 87	Brillantkongo R	3,0	Heliotrop 2 B	8,0	Rhodamin G extra	17
T. 102	Trypanblau M	3,5	Erika BN	10,5	Safranin G extra	18
188	Vitalneurot	4,0	Kristallviolett	15,0	Malachitgrün	18
B. 189	Vitalneuorange	5,0			Auramin konz.	18
207	Hessisch-Brillantpurpur (Grübler)	6,0			Irisamin G extra	18
B. 183	Trypanrot (Grübler)	6,5				
B. 233	Methylblau für Baumwolle	7,0				
237	Violamin Ia B	7,0				
250	Tolanrot B	7,0				

Außerordentlich beachtlich sind bei der Verwendung von Farbstofflösungen als Eichflüssigkeiten die Erfahrungen, die die Biologen bezüglich des „Alterns" der Lösungen seit langem gemacht haben. Man weiß, daß z. B. frisch hergestellte Lösungen bei Vitalfärbungsversuchen enorm viel giftiger sind als ältere. Experimentell hat Schulemann[1]) durch Diffusionsmessungen festgestellt, daß sich der Dispersitätsgrad von Farbstofflösungen stark mit der Zeit ändert. Aus diesem Grunde gibt sowohl Schulemann (Reihe IV) als auch v. Möllendorff (Reihe VI) an, daß die Farbstoffe in frisch bereiteten Lösungen verwendet wurden. Wie groß der Alterungseffekt sein kann, zeigt die Tabelle 40, deren Zahlen der Arbeit Schulemanns entnommen sind.

Tabelle 40.
Der Einfluß des Alterns von Farbstofflösungen auf ihren Dispersitätsgrad (nach W. Schulemann).

Farbstoff	Diffusionskoeffizient in mm pro 8 Tage		
	in frischen Lösungen	in 11 Tage alten Lösungen	in 39 Tage alten Lösungen
Trypanrot (Grübler)	6,5	3,0	5,0
Hessisch-Brillantpurpur	6,0	2,5	3,0
Brillantkongo R	3,0	0,5	0
Brillantkongo G	2,5	1,5	0
Toluylenrot	2,5	1,5	1,5
Benzopurpurin B	1,5	1,0	0

Einige Reihen, wie z. B. diejenige für Trypanrot, zeigen, daß nach einiger Zeit ein Minimum des Dispersitätsgrades erreicht wird, nach welchem dieser wieder zunimmt.

Da z. B. von den Farbstofflösungen von Auerbach (Reihe V) nicht bekannt ist, wie lange nach der Herstellung sie untersucht worden sind, ist diese an sich sehr exakt festgestellte Folge nicht für feinste Eichungen zu verwenden.

Wenn man nun ein Ultrafilter mit diesen Farbstofflösungen geeicht hat, so kann man damit zunächst relativ erkennen, ob ein Ultrafilter feiner als ein anderes ist; es läßt sich aber auch ein absoluter Wert gewinnen, wenn die absolute Teilchengröße der Eichflüssigkeit bekannt ist. Dies trifft zunächst zu für einige Substanzen der Reihe I Bechholds. Aus den sehr genau bestimmten Diffusionswerten Auerbachs läßt sich ebenfalls die Teilchengröße errechnen (wie in § 14 dargelegt wird).

14. Die Bestimmung der absoluten Porenweite der Ultrafilter.

Neben diesen in erster Linie relativen Methoden steht auch eine Anzahl anderer zur Verfügung, die absolute Angaben über die Porenweite der Ultrafilter gestatten. Bechhold[2]) gab eine Formel an, nach der aus dem Druck, der erforderlich ist, um Luft durch ein nasses Filter zu pressen, die Porenweite

[1]) W. Schulemann, Biochem. Zeitschr. 80, 1 (1916).
[2]) H. Bechhold, Kolloide in Biol. u. Med., 4. Aufl., 109 (Dresden 1922); ausführlicher: Zeitschr. f. physik. Chem. 64, 328 (1908).

berechnet werden kann. Der Rechnung liegt folgendes Prinzip zugrunde: „Um durch eine Kapillare, die in Wasser taucht und vollkommen benetzt wird, Luft zu pressen, ist ein gewisser Druck erforderlich, der abhängig ist von der Oberflächenspannung von Wasser gegen Luft, also einer Konstanten, und dem Radius der Kapillare. Wenn D der Durchmesser der Kapillare ist, p der Druck in Atmosphären und β die Kapillaritätskonstante, so gilt folgende Formel:

$$D = \frac{4\,\beta}{p \cdot 1{,}033 + 10^5}.\text{“}$$

Die Konstante β hat bei 18^0 den Wert 7,7. Setzt man dies in die Gleichung ein, so erhält man:

$$D = \frac{30{,}8}{p \cdot 1{,}033 + 10^5}.$$

Wegen der praktischen Ausführung des Versuches, dessen Berechnung die maximale Porenweite eines Ultrafilters ergibt, muß auf das Original verwiesen werden. — Nach dieser Methode bestimmte Bechhold (l. c.) die größten Poren eines gerade hämoglobindichten Ultrafilters zu 50 $\mu\mu$.

Eine einfachere Formel und andere Ableitungen hierzu gaben Einstein und Mühsam[1]) an; wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Um sich eine Vorstellung davon zu machen, welche Dimensionen sich hierbei ergeben, seien folgende Zahlen nach Bechhold angeführt:

$P =$	1 Atm.;	Porendurchmesser	300 $\mu\mu$
	10 „	„	30 $\mu\mu$
	100 „	„	3 $\mu\mu$
	1000 „	„	0,3 $\mu\mu$

Diese Zahlen Bechholds sind aber infolge eines Rechenfehlers um eine Zehnerpotenz zu niedrig; zu richtigen Ergebnissen kam mit der gleichen Formel Meyeringh[2]), der folgende Zahlen angab:

Atmosphären . . .	1,0	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
Porenweiten in μ .	2,98	2,5	2,0	1,5	1,2	1,0	0,75	0,6

Eine zweite Methode, deren Berechnung den absoluten Wert des mittleren Durchmessers der Poren einer Membran ergibt, fand Bechhold (l. c.) in der Bestimmung der Durchlaufsgeschwindigkeit von Wasser. Das Prinzip des Poiseuilleschen Gesetzes ist der Meßart zugrunde gelegt. Bezeichnet man mit D den Porendurchmesser, mit Q die Wassermenge, die durch die Oberfläche F bei konstantem Druck S fließt, mit R das Verhältnis der Poren zur festen Substanz der Gallerte (aus der Konzen-

[1]) A. Einstein u. H. Mühsam, Deutsch. med. Wochenschr. **49**, 1012 (1923).
[2]) H. Meyeringh, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **97**, 116 (1923).

tration der Membrangallerte zu berechnen), mit L die Länge der Kapillaren, so gilt die Formel:

$$D = \frac{Q\,(R+1)\,L}{K \cdot S \cdot F \cdot R},$$

worin im konstanten Faktor K die Temperatur, Viskosität der Flüssigkeit usw. berücksichtigt sind. Die Methode wäre kaum anwendbar, wenn nicht

Tabelle 41.

Filterporendurchmesser, bestimmt nach verschiedenen Methoden (nach H. Bechhold).

Filter	Filterdicke, bei Ultrafiltern ist die Papierzwischenlage in Abzug gebracht mm	Durchflußmenge in ccm pro Min.; 2 Atm. pro qcm 1 mm Dicke cm	Durchmesser der Filter-Kapillaren	
			ermittelt aus der Wasserdurchlässigkeit	ermittelt durch Luftdurchblasen
Gewöhnliches dickes Filtrierpapier (bei vielen Ultrafiltern als Zwischenlage benutzt). $R = 2{,}82$	0,43	276,5	3,3 μ	—
Filterpapier Nr. 566 (Schleicher & Schüll) bei vielen Ultrafiltern als Zwischenlage benutzt. $R = 2{,}4$	0,24	72,1	1,7 μ	—
Filtrierpapier Nr. 602 eh (Schleicher & Schüll) (hält Blutkörperchen in doppelter Lage größtenteils zurück). $R = 2{,}02$ . . .	0,19—0,24	18,13—37,87	0,89—1,3 μ	1,5—1 μ[1])
2,5 %iger Ultrafilter, ziemlich durchlässig für Kollargol, vollkommen f. Hämoglobin. $R = 39$	0,10	0,95—1,34	170—200 $\mu\mu$	590—930 $\mu\mu$
4 %iger Filter mit Zwischenlage Nr. 566, undurchlässig für Hämoglobin. $R = 24$ . . .	0,035—0,04	0,0283 bis 0,0418	30—36 $\mu\mu$	99—50 $\mu\mu$
5 %iger Filter mit Zwischenlage Nr. 566, undurchlässig für Hämoglobin, läßt Spuren Lackmusblau durch. $R = 19$	0,07	0,014	21 $\mu\mu$	74—50 $\mu\mu$
6 %iger Filter, undurchlässig für Hämoglobin, läßt nur Spuren Lackmusblau durch. $R = 15{,}7$	0,08	0,01014	18 $\mu\mu$	50—40 $\mu\mu$

[1]) Im Original offenbar durch Druckfehler 1,5—1 $\mu\mu$.

bei Ausführung mehrerer Versuche unter gleichen Bedingungen die nicht absolut zu ermittelnden Größen $\frac{L}{K \cdot S \cdot F}$ zu einer Konstante würden.

Die nebenstehende Tabelle 41, die einer Untersuchung Bechholds[1]) entnommen ist, zeigt „eine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der ‚Luftmethode' und der Wasserdurchlässigkeit. Die Werte für letztere sind niedriger als die für erstere, was zu erwarten war. Die Wasserdurchlässigkeit gibt einen mittleren Wert für weiteste und engste Poren, während wir mit der ‚Luftmethode' nur die weiteren Poren kennenlernen."

Die Bezeichnung der Porenweite mittels Filtrationsgeschwindigkeit legen Zsigmondy und Bachmann[2]) ihren Membranfiltern zugrunde, die im Handel als „Sekundenfilter" bezeichnet werden, je nach der Zeit, in welcher sie bei einer kreisrunden Fläche von 100 qcm und negativem Druck von 40 mm 10 ccm Wasser hindurchlassen (s. auch S. 156).

Bemerkenswert ist der Versuch von Praußnitz[3]), der zeigt, daß sich bei den Zsigmondyschen Membranfiltern die Menge des pro Zeiteinheit durchfließenden Wassers ändert, wenn man mehrere Stunden die Durchspülung fortsetzt. Bei einem Filter, das Praußnitz 10/01 bezeichnet, liefen in der ersten Stunde 1260 ccm, in der zweiten weniger als 820 ccm hindurch. Bei Filter 318 und 320 wurden folgende Werte beobachtet (in ccm):

Filter	nach 1 Stunde	nach 2 Stunden	nach 3 Stunden	nach 4 Stunden
318	190	176	154	134
320	155	113	?	79

Ohne sich auf nähere Erklärungen einzulassen, schließt Praußnitz, daß Quellung des Geles der Membran die Ursache dieses Verhaltens sei. Die Zahlenreihen lehren, daß man bei genauen Versuchen die Ultrafiltration genau nach der gleichen Zeit (vom Beginn der Durchlaufens an) vornehmen muß, wie die Eichung der Filter, da die Filter hiernach dichter zu werden scheinen. Zu der „Beweisführung" Praußnitz' ist anzuführen, daß in seinen Versuchen zunächst die absolute Staubfreiheit seiner Durchspülungsflüssigkeiten keineswegs gewährleistet ist; bei den langen Filtrationszeiten müssen aber schon an sich minimale Spuren einen Verstopfungseffekt haben. Außerdem ist, wie auf Seite 144 gezeigt wurde, bei einer Quellung der Membran eher mit einer Zunahme der Permeabilität als mit einer Abnahme zu rechnen; auch Fitting[4]) fand, daß die Permeabilität von allen Membranen mit der Zeit abnimmt.

---

[1]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 341 (1908).
[2]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 103 119 (1918).
[3]) P. H. Praußnitz, Koll.-Zeitschr. **29**, 295 (1921).
[4]) H. Fitting, Jahrb. f. wiss. Botanik **56**, 18 (1915).

Die dritte Methode, die Hatschek[1]) gefunden hat, gründet sich auf die Messung der Kraft, die erforderlich ist, die Deformation eines Ölkügelchens zu bewirken, wenn dieses in eine Kapillare eintritt. Doch wird die Anwendung der Methode in vielen Fällen erschwert, da hierbei die Kenntnis der Teilchengröße der Ölsuspension erforderlich ist; diese läßt sich allerdings mikroskopisch ermitteln. Ohne auf die Berechnung Hatscheks eingehen zu wollen, sei nur die praktisch umgeformte Gleichung wiedergegeben:

$$n = \frac{g\,p\,R}{C\,\sigma} + 1,$$

worin $n = \frac{R}{r}$ das Verhältnis des Radius der Ölkugeln zu dem der Kapillaren ist, ferner p der Flüssigkeitsdruck pro Flächeneinheit, C eine Konstante (zwischen 1,8 und 1,9 liegend), σ die Oberflächenspannung an der Grenze Öl-Wasser (in dyn/cm). Ein Zahlenbeispiel Hatscheks zeigt, daß das Durchdrücken einer reinen Öl-Wasser-Emulsion nach Lewis[2]), deren Tröpfchen 0,2 μ Radius haben ($\sigma = 45$), bei Filterporen von 0,1 μ Radius einen Druck von 4400 g pro qcm erfordert. Man verfährt nun so, daß man über dem Ultrafilter den Druck so lange steigert, bis das Filtrat trüb wird; in einem Versuche fand Bechhold bei Verwendung einer Olivenöl-Wasser-Emulsion von 0,8—11 μ Tröpfchendurchmesser und eines Kollodiumfilters, der nach der Methode der Luftdurchblasung 0,4 (bis 1) μ Porenweite hatte, daß bei 6 Atmosphären das Filtrat klar war und bei 7 Atmosphären trüb wurde; er wandte dann höhere Drucke an und erhielt bei 7—8 Atmosphären Ölkügelchen von unter 0,8 μ im Filtrat, bei 10 Atmosphären solche von 0,8—4 μ Durchmesser; es ergibt sich hieraus das folgende Resultat:

Druck gr	Tropfendurchmesser μ	n	Porendurchmesser μ
8000	0,8	4,6	0,174
10000	4,0	23,9	0,166

Aus hier nicht zu diskutierenden Gründen, wegen deren man das Original einsehe, erscheint dieser Wert richtiger als der mit der „Luftmethode“ gewonnene Wert Bechholds.

Die vielfach angegebene Methode, das Durchwachsen von Bakterien durch ein Filter zur Bestimmung der Porenweiten zu benutzen, erscheint nach den Arbeiten von Eichhoff[3]) und Meyeringh[4]) nicht empfehlens-

[1]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **7**, 81 (1910).
[2]) C. Lewis, Koll.-Zeitschr. **5**, 91 (1909).
[3]) E. Eichhoff, Zentralblatt. f. Bakt. I **86**, 599 (1921).
[4]) H. Meyeringh, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **97**, 116 (1923).

wert, da der letztgenannte Autor viele Unstimmigkeiten gefunden hat; bemerkenswert erscheint der Befund, daß zur Verhinderung des Durchwachsens die Poren für dasselbe Bakterium etwas enger sein müssen als zur Zurückhaltung sich nicht aktiv bei der Filtration betätigenden Materials.

15. Die quantitative Ultrafiltration.

In den bisherigen Abschnitten ist gezeigt worden, daß es wohl gelingt, die Teilchengröße einer Suspension quantitativ zu ermitteln; es ist jedoch stets vorausgesetzt worden, daß die Systeme isodispers sind, d. h. daß alle vorhandenen Teilchen dieselbe Größe besitzen. Dieser Spezialfall ist nun in der Praxis fast nie realisierbar; es ist daher von Wichtigkeit, nachzusehen, auf welche Weise man quantitative Angaben über die dispersoidanalytische Zusammensetzung eines polydispersen Systems auf Grund von Ultrafiltrationsversuchen machen kann.

Da die Wege zur Erreichung dieses Zieles von Fall zu Fall vollständig verschieden sind, soll hier nur angedeutet werden, wie man genaue Angaben erhalten kann. Von vornherein kann man auf zwei Weisen verfahren; man kann erstens die Konzentration des durch ein Ultrafilter bekannter Porenweite passierten Anteils bestimmen oder zweitens feststellen, welcher Anteil auf dem Ultrafilter zurückgeblieben ist. Der erste Weg ist in den meisten Fällen vorzuziehen; wenn die Substanz gefärbt ist, kann die Kolorimetrie des Ultrafiltrats oft gute Ergebnisse zeitigen. In anderen Fällen ermöglicht die quantitative Analyse des Ultrafiltrats das gleiche. Bei diesen Versuchen muß man so verfahren, daß man zunächst einen Vorlauf verwirft; dieser kann unter Umständen an gelöstem Stoff verarmt sein, weil das Ultrafilter und deren Unterlage einen Teil der dispersen Phase durch Adsorption zurückhalten kann, ferner dadurch, daß das Ultrafilter von der Aufbewahrung her in seinen Poren Wasser enthält. Man bestimmt dann in einem aliquoten Teil des Ultrafiltrats die Konzentration; die Differenz gegen die Ausgangskonzentration ergibt den Teil der dispersen Phase, dessen Dispersitätsgrad kleiner war als die Porenweite des Ultrafilters.

Will man dagegen die Menge des auf dem Ultrafilter zurückgebliebenen Niederschlags bestimmen, so stößt man auf gewisse Schwierigkeiten, die beim quantitativen Filtrieren durch Papierfilter nicht aufzutreten pflegen. Zunächst kann man, außer beim Ostwaldschen Spontan-Hütchenfilter, das Ultrafilter meist nicht verlustlos aus dem Filtrationsapparat herausheben. Zweitens kann man die meist verwendeten Kollodiummembranen nicht ohne weiteres veraschen, da sie bei Erhitzung verzischen und verpuffen, wobei ein Teil der dispersen Phase verstreut wird; diesen Übelstand kann man meist vermeiden, wenn man im halb verdeckten Platintiegel naß verascht. Eine weitere Voraussetzung ist die Aschenfreiheit oder ein bekannter Aschengehalt des Ultrafilters. Die erstere ist bei

Anwendung gereinigter Kollodiumwolle leicht realisierbar, die zweite stößt insofern auf Schwierigkeiten (die sich allerdings durch Übung überwinden lassen), als man beim Gießen der Ultrafilter eine genau abzumessende Menge der Kollodiumlösung verwenden, auf das Abtropfenlassen verzichten muß usw., denn es ist nicht möglich, das Ultrafilter, dessen Membran die Trocknung ja nicht verträgt, vor dem Versuch zur Wägung zu bringen. — Ein dritter Weg, den vor allem Jander[1]) beschrieben hat, ist das quantitative Abspülen der auf der Membran befindlichen Niederschlagsmassen in einen gewogenen Tiegel. Da die Oberfläche der Ultrafilter glatt ist, läßt sich diese Manipulation meist quantitativ ausführen. — Daß man ganz allgemein den Niederschlag auf dem Ultrafilter genau so wie einen auf einem Papierfilter vor einer Analyse auswaschen muß, erscheint selbstverständlich, wird aber nach Erfahrungen des Verfassers gerade bei der quantitativen Ultrafiltration in vielen Fällen übersehen; selbstverständlich muß man sich neben den analytischen Erwägungen, ob und inwieweit man den Stoff hierbei auflösen kann, die Frage vorlegen, ob das Auswaschen etwa peptisierend auf den Niederschlag wirken kann; sowie die Teilchengröße (evtl. auch durch Entquellung) verringert wird, kann ein Teil durch das Ultrafilter gehen, dessen ursprüngliche Teilchengröße nicht der des Ultrafiltrats entsprach (siehe § 4).

16. Die Ultrafiltrations-Dispersoidanalyse emulsoider Systeme.

A priori könnte man der Ansicht sein, daß der Charakter der dispersen Phase keinen Einfluß auf die Ultrafiltration eines Systems haben kann. Suspensoide und Emulsoide lassen sich in der Tat zunächst in gleicher Weise dispersoidanalysieren. Jedoch haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, daß bei der Ultrafiltration von emulsoiden Systemen Fehlerquellen auftreten können, die bei den suspensoiden Systemen nicht vorhanden sind, weil die emulsoiden Teilchen nicht starr sind, wie diejenigen im festen Aggregatzustand, sondern durch Druck deformiert werden können.

Diese theoretisch anzunehmende Störungsquelle haben u. a. Bechhold und Neuschloß[2]) experimentell nachgewiesen. Sie untersuchten die Ultrafiltration von Lezithinsolen mittels Eisessig-Kollodiumfiltern, für die Bechhold[3]) die Porengröße zu 20 $\mu\mu$ berechnet hatte. Bei der Filtration unter einem Druck von 90 g/cm² passierten von einem Lezithinsol (von 1,17‰ Gehalt) 29% der dispersen Phase das Ultrafilter, bei 250 g 40%, bei 500 g 61%, bei 1000 g 78% und bei 3000 g sogar 85%. Dabei sind die kleinsten Lezithinteilchen nach Bechholds Schätzung

---

[1]) G. Jander, Habil.-Schrift, Göttingen 1921; Zeitschr. f. anal. Chem. **61**, 145 (1922); Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 269; 721 (1922).

[2]) H. Bechhold und S. M. Neuschloß, Koll.-Zeitschr. **29**, 81 (1921).

[3]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 326 (1916).

sicher größer als die 50 $\mu\mu$ großen Hämoglobinteilchen, die auch bei dem letztgenannten Druck nicht durch das Ultrafilter hindurchgingen.

Bechhold resümiert: „Bei der Ultrafiltration von Lezithin-Emulsionen ist die Menge des das Ultrafilter passierenden Lezithins abhängig vom Filtrationsdruck. Man hat es in der Hand, im gleichen Filter den größeren Teil des Lezithins zurückzuhalten und fast nur Wasser durchzupressen oder den größten Teil des Lezithins mit dem Wasser das Ultrafilter passieren zu lassen, indem man den Filtrationsdruck von 90 g/cm² auf 2000 g/cm² steigert."

So große Unterschiede wie die dargelegten (29% gegenüber 85%!) werden nun bei der dispersoidanalytischen Ultrafiltration kaum zu erwarten sein, da, wie auf S. 148 bemerkt wurde, eine Druckultrafiltration aus den verschiedensten Gründen nicht dispersoidanalytisch zu verwerten ist. Wie aber aus Fig. 62, die die Abhängigkeit der Permeabilität des Lezithinsoles von dem Filtrationsdruck zeigt (nach den Messungen von Bechhold und Neuschloß), steigt die Menge des durchgegangenen Teils gerade im Anfangsteil der Kurve am stärksten. Das bedeutet, daß bei niederen Drucken der Einfluß des Druckes am stärksten ist; bei einer Druckänderung von 10 auf 20 g/qcm steigt z. B. die durchgelaufene Menge von 12 auf 17%! Von Bedeutung kann dieser Unterschied bei allen dispersoidanalytischen Ultrafiltrationen sein,

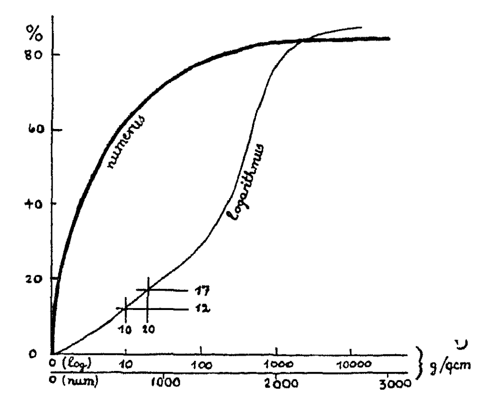


Fig. 62. Die Abhängigkeit der durch eine Membran durchtretenden Lezithinmenge vom Filtrationsdruck (nach H. Bechhold und S. M. Neuschloß).

Ordinate: Der durch die Membran gegangene Anteil in Prozenten der Gesamt-Lezithinmenge.
Abszisse I: Filtrationsdruck (logarithmisch) in g pro qcm. Diese Kurve veranschaulicht besonders den Verlauf bei niederen Drucken.
„ II: Filtrationsdruck (Numeri) in g pro qcm.

bei denen das Vakuum einer Wasserstrahlsaugpumpe benutzt wird. Es ist daher zu fordern, daß die Größe des Vakuums in jedem Falle gemessen wird, damit die Eichung des Ultrafilters und der nachfolgende dispersoidanalytische Versuch unter genau gleichen Bedingungen angestellt wird. Weiterhin mahnen die Ergebnisse von Bechhold und Neuschloß zur Vorsicht bei der Beurteilung der Teilchengröße von Emulsionen mittels der Ultrafiltration und lassen es erforderlich erscheinen, sich in jedem Fall Rechenschaft zu geben über die mögliche Größe der Abweichung von dem tatsächlich vorhandenen Dispersitätsgrad. Dies ist mittels der Formel möglich, die Hatschek[1]) entwickelt hat. Auf Grund

[1]) E. Hatscheck, Koll.-Zeitschr. 6, 254 (1910); 7, 81 (1910).

mathematischer Ableitungen hat dieser die Formel

$$p = \frac{\sigma(n-1)}{g \cdot a} \cdot c$$

aufgestellt, worin p den Filtrationsdruck, σ die Grenzflächenspannung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, a den Radius des dispersen Teilchens, n das Verhältnis dieser zu dem Radius der Filterporen, g die Gravitationsbeschleunigung und c eine Konstante bedeuten. Aus dieser Gleichung folgt, daß das Ultrafilter dann um so eher die disperse Phase zurückhalten wird, wenn der Filtrationsdruck im Verhältnis zur Grenzflächenspannung klein ist; die letztere Größe ist nach verschiedenen Methoden festzustellen, da es sich hierbei um statische Kräfte handelt.

Drittes Kapitel.

Diffusiometrische Dispersoidanalyse.

§ 14. Die Theorie der diffusiometrischen Dispersoidanalyse.

1. Die Einsteinsche Formel.

Im Jahre 1862 veröffentlichte Graham[1]) eine Arbeit über die „Anordnung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse". Er kam darin zu der Ansicht, daß man die Substanzen in zwei „Welten" einteilen könne, nämlich in Kolloidsubstanzen und Kristalloidsubstanzen; der Hauptunterschied der beiden Stoffklassen sei der, daß die Kolloidsubstanzen gegen Wasser nicht diffundieren, die Kristalloidsubstanzen jedoch ein dargebotenes Flüssigkeitsvolumen nach einiger Zeit gleichmäßig erfüllen. In diesen und anderen Arbeiten[2]), die ihn zum offiziellen Begründer der Kolloidchemie machten[3]), zeigte Graham dann, daß die diffundierenden Substanzen sich auch in anderer Hinsicht von den nicht diffundierenden Kolloiden unterschieden, nämlich durch ihr Kristallisationsvermögen, durch die Permeabilität durch Membrane usw. Wichtig ist, daß die Diffusion das erste Charakteristikum der neuen Erscheinungswelt der Kolloide war; und als man erkannte, daß man es nicht mit kolloiden Stoffen, sondern einem kolloiden Zustand der Materie zu tun hatte, hatte man keine Veranlassung, die wechselnde Diffundierfähigkeit als Charakteristikum der beschriebenen Zustände abzulehnen. Somit ist historisch die Diffusionsmessung als erste qualitative Dispersoidanalyse anzusehen.

Erst erhebliche Zeit später fand Einstein[4]), daß eine quantitative Beziehung zwischen der Diffusionsfähigkeit und der Teilchengröße bestehe. Er leitete die Diffusionsformel auf folgende Weise ab: „Den dynamischen Gleichgewichtszustand in einem ruhenden System, in dem ν Teilchen pro Volumeneinheit suspendiert sind, kann man als die Superposition zweier im

---

[1]) Th. Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. **121**, 1 (1862).

[2]) Th. Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. **77**, 56, 129 (1851); **80**, 197 (1882).

[3]) Siehe hierüber Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909).

[4]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906); Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 235 (1908).

umgekehrten Sinne verlaufender Prozesse auffassen, nämlich 1. einer Bewegung der suspendierenden Substanz unter der Wirkung der auf jedes einzelne suspendierte Teilchen wirkenden Kraft K, 2. eines Diffusionsvorganges, welcher als Folge der ungeordneten Bewegung der Teilchen infolge der Molekularbewegung der Wärme aufzufassen ist. Haben die suspendierten Teilchen Kugelform (Kugelradius r)[1] und besitzt die Flüssigkeit den Reibungskoeffizienten η, so erteilt die Kraft K den einzelnen Teilchen die Geschwindigkeit $\frac{K}{6\pi r \eta}$, und so treten durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit $\frac{\nu K}{6\pi r \eta}$ Teilchen hindurch. — Bezeichnet ferner $\mathfrak{D}$ den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz und m die Masse eines Teilchens, so treten pro Zeiteinheit infolge der Diffusion $-\mathfrak{D}\frac{d(m\nu)}{dx}$ Gramm oder $-\mathfrak{D}\frac{d\nu}{dx}$ Teilchen durch die Querschnittseinheit. Da dynamisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß sein:

$$\frac{\nu K}{6\pi\eta r} - \mathfrak{D}\frac{d\nu}{dx} = 0.\text{“}$$

Da man ferner nach einer Ableitung, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll, die Gleichgewichtsbedingung

$$r\eta \cdot \frac{dx}{d\nu} = \frac{RT}{N}$$

aufstellen kann, wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und N die Loschmidtsche Zahl ist, erhält man durch Substitution

$$\mathfrak{D} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}.$$

„Der Diffusionskoeffizient der suspendierten Substanz hängt also außer von universellen Konstanten und der absoluten Temperatur nur vom Reibungskoeffizient der Flüssigkeit und von der Größe der suspendierten Teilchen ab.“

Neuere Untersuchungen von Muchin und Faermann[2]) zeigten, daß die Proportionalität zwischen Viskosität und Diffusionskonstante, wie es die Einsteinsche Formel verlangen würde, in vielen Fällen nicht beobachtet werden kann (z. B. bei der Diffusion von Essigsäure oder Anilin in Alkohol, Benzol, Azetophenon usw.). „Zur Aufklärung der Rolle des Lösungsmittels muß man außer der Viskosität noch den durch chemische Natur und spezifische Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff hervorgerufenen Einfluß,

---

[1]) Buchstaben etwas geändert (v. H.).

[2]) G. E. Muchin und G. P. Faermann, Zeitschr. phys. Chem. **121**, 180 (1926).

sowohl im Sinne der Veränderung seines molekularischen Zustandes als auch im Sinne von Solvatbildung, mitrechnen." Die Ungültigkeit des Einsteinschen Gesetzes, die Muchin und Faermann beobachten zu können glaubten, ist also nur eine scheinbare; in Wirklichkeit stellten die Verfasser den Dispersitätsgrad von Anilin und Essigsäure in den verschiedenen Flüssigkeiten fest, und es ist einleuchtend, daß die angebliche Ungültigkeit der Einsteinschen Formel nur durch die Nichtbeachtung der Forderung, daß das Medium in jeder Hinsicht „indifferent" sein muß, vorgetäuscht wurde. Diese Versuche zeigen wiederum, wie großer Wert auf ein Diffusionsmedium gelegt werden muß, das nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch-chemisch indifferent ist.

2. Die Sutherlandsche Formel.

Unabhängig von Einstein, kam Sutherland[1]) auf einen ähnlichen, im Spezialfall gleichen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten. Da der Wert einer Formel außerordentlich gewinnt, wenn seine Ableitung auf zwei unabhängigen Wegen gelingt, sei die Rechnung Sutherlands ebenfalls dargelegt: ein Teilchen mit dem Radius r bewegt sich mit der Geschwindigkeit V parallel zu einer x-Achse durch eine Flüssigkeit mit der Viskosität η. Dann ist der dieser Bewegung entgegenstehende Widerstand F gegeben durch die Stokessche Formel (siehe S. 252):

$$F = 6\pi\ V\eta\ r\frac{1+2\eta/\beta r}{1+3\eta/\beta r}, \tag{1}$$

wenn β der Koeffizient der Reibung zwischen einem diffundierenden Teilchen und dem Lösungsmittel ist. Aus den Gleichungen für den osmotischen Druck geht weiterhin hervor, daß

$$F = \frac{RT}{C}\cdot\frac{dc}{dx}, \tag{2}$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, C die Anzahl Moleküle pro Kubikzentimeter der Lösung, c die Konzentration beim Zustand x der Lösung ist. Setzt man die Werte der Gleichung (2) in die Gleichung (1) ein, so erhält man:

$$RT\cdot\frac{dc}{dx} = 6\pi V\eta r\cdot C\frac{1+2\eta/\beta r}{1+3\eta/\beta r}. \tag{3}$$

Setzt man nun statt C die Loschmidtsche Zahl N ein, so erhält man die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten:

$$\mathfrak{D} = \frac{RT}{6\pi\eta\ aN}\cdot\frac{1+3\eta/\beta r}{1+2\eta/\beta r}. \tag{4}$$

[1]) W. Sutherland, Philos. Magaz. (6) 9, 781 (1905).

Sutherland gibt nun die Gleichungen für zwei Spezialfälle, nämlich für $\beta = \infty$ und $\beta = 0$. Der erstgenannte Fall, der dann anzunehmen ist, wenn die suspendierten Teilchen groß sind im Verhältnis zu den Molekülen des Mediums, führt zu einer Formel, die identisch ist mit der Einsteinschen Diffusionsformel, nämlich

$$\mathfrak{D} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}. \tag{5}$$

Der Fall $\beta = 0$ ist dann gegeben, wenn die suspendierten Teilchen gleich groß oder kleiner sind als die des Dispersionsmittels; für ihn gilt die Formel

$$\mathfrak{D} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4\pi r \eta}. \tag{6}$$

Daß die Formel des letztgenannten Spezialfalles in manchen Versuchen eine den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende Berechnung diffusiometrischer Daten liefert, zeigen die Werte, die der Verfasser durch Umrechnung der von Dummer[1]) veröffentlichten Messungen der Diffusion organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln erhalten hat. Die Tabelle 42 zeigt in Spalte 1—10 die Werte Dummers. In dieser Tabelle bedeutet M (Spalte 2 und 5) das Molekulargewicht, t^0 (Spalte 7) die Versuchstemperatur, bei der der Diffusionskoeffizient $\mathfrak{D}$ (Spalte 8) festgestellt wurde. Unter $r_0 \cdot 10^8$ und $\varrho_0 \cdot 10^8$ (Spalte 3, bzw. 6) sind die „theoretischen Radien" wiedergegeben, wie sie sich nach der Formel

$$V = \frac{4}{3} \pi \varrho^3 N_0$$

ergeben (V = Volumen). In der Spalte 10 sind die Werte angegeben, die Dummer nach der Einsteinschen Formel errechnet hat. In der Spalte 11 endlich diejenigen, die der Verfasser (v. Hahn) unter Benutzung der 2. Formel Sutherlands für den Spezialfall $\beta = 0$ ausgerechnet hat. Man sieht aus den Zahlen, daß für Benzotrichlorid, Äthylbenzoat, Nitrobenzol die durchschnittlichen Werte $\Delta\varrho_s$ mit den „theoretischen Radien" übereinstimmen, daß die $\Delta\varrho_s$-Werte für Äthylazetat, Nitromethan und Azeton den theoretischen Radien immerhin näherkommen als die durchschnittlichen ϱ-Werte Dummers, die nach der Einsteinschen Formel berechnet sind (Durchschnittswerte ebenfalls vom Verfasser [v. Hahn]).

3. Die v. Smoluchowskische Formel.

1906 veröffentlichte v. Smoluchowski[2]) eine Untersuchung „zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen", in der er den Einfluß der Korngröße auf die Verschiebung eines

[1]) E. Dummer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 50 (1919).
[2]) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **21**, 756 (1906).

Tabelle 42.

Der Einfluß des Größenunterschiedes der Teilchen der dispersen Phase und des Dispersionsmittels auf die Gültigkeit der Einsteinschen Formel (nach E. Dummer).

Lösungsmittel	M	$r_0 \cdot 10^8$ cm	Gelöster Stoff	M	$\varrho_0 \cdot 10^8$ cm	t°	𝔇	Viskosität	$\varrho \cdot 10^8$ cm	$\varrho_s \cdot 10^8$ cm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Benzotri-chlorid	195,4	3,1	15	0,36	0,0255	1,9	2,85
Äthylazetat	88,1	2,7				19,1	1,65	0,00458	2,4	3,6
									△ = 2,25	△ = 3,22
Benzotrichlorid	195,4	3,1	Äthyl-benzoat	150,1	3,1	19,7	0,45	0,0236	1,69	2,53
Nitrobenzol	123,1	2,7				15	0,45	0,0218	1,8	2,7
Äthylazetat	88,1	2,7				17,5	1,55	0,00466	2,46	3,69
Azeton	58,1	2,5				18,4	2,08	0,00336	2,56	3,84
Methylalkohol	32	2,0				16	1,28	0,00658	2,1	3,15
									△ = 2,12	△ = 3,18
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Nitrobenzol	123,1	2,7	16,7	0,57	0,0228	1,38	2,07
Äthylazetat	88,1	2,7				18,1	1,89	0,00463	2,06	3,09
Azeton	58,1	2,5				18,2	2,49	0,00352	2,05	3,08
Methylalkohol	32	2,0				16,8	1,48	0,00657	1,83	2,74
									△ = 1,83	△ = 2,74
Benzotrichlorid	195,4	3,1	Äthylazetat	88,1	2,7	19,5	0,64	0,0238	1,18	1,77
Äthylbenzoat	150,1	3,1				15,7	0,68	0,0251	1,10	1,65
Nitrobenzol	123,1	2,7				16,8	0,64	0,0211	1,3	1,95
Methylalkohol	32	2,0				17,8	1,72	0,00641	1,6	2,4
									△ = 1,29	△ = 1,94
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Nitro-methan	61,1	2,2	16	0,81	0,0249	0,88	1,32
Nitrobenzol	123,1	2,7				18,6	0,81	0,0204	1,08	1,62
Methylalkohol	32	2,0				16,5	2,17	0,00654	1,25	1,88
									△ = 1,07	△ = 1,61
Äthylbenzoat	150,1	3,1	Azeton	58,1	2,5	17	0,83	0,0243	0,9	1,35
Nitrobenzol	123,1	2,7				16	0,74	0,0214	1,1	1,65
Methylalkohol	32	2,0				18,8	2,22	0,00633	1,3	1,95
									△ = 1,10	△ = 1,65

Teilchens, d. h. auf die Länge des von ihm in der Zeiteinheit zurückgelegten Weges, untersuchte. Er kam mittels einer Rechnung, auf die an dieser Stelle aus einem später zu erwähnenden Grunde nicht eingegangen werden soll, zu einer Formel für den Diffusionskoeffizienten $\mathfrak{D}$, die sich von der Einsteinschen Formel nur durch den Zahlenfaktor $\frac{64}{27}$ unterscheidet.

Sie lautet:

$$\mathfrak{D} = \frac{64}{27} \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta},$$

wobei die Buchstaben die obenerwähnte Bedeutung haben.

Ein Versuch Svedbergs[1]) ist zu erwähnen, der der experimentellen Nachprüfung der beiden Formeln diente. Er untersuchte ein Goldsol auf seinen Dispersitätsgrad sowohl nach der Auszählmethode Zsigmondys (s. § 7) als auch diffusiometrisch. Er erhielt folgende Zahlen:

Temperatur in absoluter Zählung	284,7
η (Viskosität) in *cgs*-Einheiten	0,012
$\mathfrak{D}$ in *cgs*-Einheiten	$\frac{0,27}{24 \cdot 60 \cdot 60}$
Teilchengröße nach Einsteins Formel	0,94 $\mu\mu$
„ „ v. Smoluchowskis Formel	2,16 $\mu\mu$
„ „ Zsigmondy	1 $\mu\mu$

Ein anderes Beispiel Svedbergs zeigt die Gültigkeit der Einsteinschen und der v. Smoluchowskischen Formel bei ionendispersen Systemen; die Tabelle 43 zeigt die von Svedberg zusammengestellten Zahlen.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Teilchengröße, die nach der diffusiometrischen Messung berechnet ist, nach Einstein sehr genau mit der durch Auszählen festgestellten Teilchengröße übereinstimmt, daß hingegen der nach v. Smoluchowski berechnete Wert um mehr als doppelt so groß ist.

Langevin[2]) hat die Rechnung v. Smoluchowskis nachgeprüft und gefunden, daß der Faktor auf einem Rechenfehler beruht. Wegen der Einzelheiten der Beweisführung sei auf das Original verwiesen. Somit stimmen auch die Rechnungen v. Smoluchowskis nach ihrer Korrektur mit den Formeln Einsteins überein.

In der Tat ist nun die Übereinstimmung der praktischen Messungen mit der Einsteinschen Formel so ausgezeichnet, daß man mit ihrer Hilfe

---

[1]) The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 110 (1909).
[2]) A. Langevin, Compt. rend. **146**, 530 (1908).

Tabelle 43.

Vergleich der Teilchengröße von Ionen, die nach Einstein und nach v. Smoluchowski berechnet wurde (nach The Svedberg).

Substanz	T in absoluter Zählung	$\mathfrak{D}$ in *c-g-s*-Einheiten	η in *c-g-s*-Einheiten	Durchmesser der Moleküle in $\mu\mu$ nach der Formel von Einstein	Smoluchowski	nach der kinetischen Gastheorie
H_2	203	$\frac{3,75}{24 \cdot 60 \cdot 60}$	0,013	0,06	0,16	0,18
O_2	295	$\frac{1,62}{24 \cdot 60 \cdot 60}$	0,010	0,20	0,46	0,23
Cl_2	285	$\frac{1,22}{24 \cdot 60 \cdot 60}$	0,012	0,20	0,50	0,31
Br_2	285	$\frac{0,8}{24 \cdot 60 \cdot 60}$	0,012	0,32	0,76	—
J_2	285	$\frac{0,5}{24 \cdot 60 \cdot 60}$	0,012	0,52	1,20	—

umgekehrt sogar zu einer Bestätigung der Loschmidtschen Zahl kommen konnte (z. B. Perrin und Bjerrum)[1]). Weitere Ausführungen über die Ableitung der Diffusionsformel sind in den Lehrbüchern der Kolloidchemie einzusehen[2]).

Eine mathematische Ableitung findet sich ferner auch bei Nernst und Schoenflies[3]).

4. Weitere Diffusionsformeln.

Eine sehr interessante Ableitung des Wertes der Diffusionskoeffizienten aus dem Vivialsatz Clausius'[4]) erbrachte Frank[5]). Auf diese neueste Ableitung kann ebenfalls hier nicht ausführlich eingegangen werden; sie führte zu dem gleichen Ergebnis wie die Einstein-Smoluchowski-Sutherlandschen Entwicklungen.

Über die Dimension des Diffusionskoeffizienten hat Auerbach[6]) auf Grund der Fickschen Formel[7]) Betrachtungen angestellt. Wenn man die Ficksche Formel

$$S = \mathfrak{D} \cdot q \cdot \frac{c}{L} \cdot t$$

---

1) J. Perrin und Bjerrum, Compt. rend. **152**, 1569 (1911).
2) Siehe z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1922).
3) W. Nernst und A. Schoenflies, Einführung in die math. Behandl. d. Naturwiss., 9. Aufl., 379 (München 1919).
4) R. Clausius, Ann. d. Phys. **141**, 124 (1870).
5) Ph. Frank, Ann. d. Phys. (4) **52**, 323 (1917).
6) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **37**, 382 (1925).
7) R. Fick, Ann. d. Phys. (2) **94**, 59 (1855).

(S ist die Substanzmenge, die durch den Querschnitt q in der Zeit t diffundiert; c ist die Konzentrationsdifferenz an den Enden der Strecke L) in Dimensionen ausdrückt, so erhält man die Gleichung:

$$\dim \mathfrak{D} = \frac{\text{g}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \frac{\text{g}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Zu einer etwas anderen Definition ist Procopiu[1]) gekommen, der $\mathfrak{D} = \frac{x^2}{2t}$ postulierte: „Le coefficient de diffusion est égal au quotient du carré de la distance x, à laquelle on mesure la concentration, cette distance étant comptée dépuis le plan de séparation des deux couches en contact, et du temps t, qui passe dépuis le commencement du phénomène jusqu'à ce que la concentration ait atteint le maximum au niveau choisi x."

Über den Gültigkeitsbereich der angeführten Formeln ist folgendes zu sagen: Nach dem grobdispersen Gebiet zu findet sich keine Einschränkung der theoretischen Erwägungen. Hier wird der praktischen Anwendung die Grenze gezogen durch das Kleinerwerden des Diffusionskoeffizienten mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Schon innerhalb des kolloiden Gebietes wird die Diffusion unmerklich.

Dies geht sehr deutlich aus den Überlegungen Henris[2]) hervor: „Wenn wir kolloide Lösungen in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur betrachten, so wird die Formel:

$$\mathfrak{D} = 1{,}83 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{1}{r} (\text{cm}^2 \cdot \text{sec}) = 1{,}58 \,.\, 10^{-8} \cdot \frac{1}{r} (\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ Std.}).$$

So wird z. B. für:

$$\begin{array}{lll} r = 1\,\mu\mu & \mathfrak{D} = 18{,}3 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}^2 \cdot \text{sec} = 0{,}158 & \text{cm}^2 \cdot 24 \text{ Std.} \\ r = 10\,\mu\mu & \mathfrak{D} = 1{,}83 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}^2 \cdot \text{sec} = 0{,}0158 & \text{cm}^2 \cdot 24 \text{ Std.} \\ r = 100\,\mu\mu & \mathfrak{D} = 0{,}183 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}^2 \cdot \text{sec} = 0{,}00158 & \text{cm}^2 \cdot 24 \text{ Std.``} \end{array}$$

Nach den Erwägungen Sutherlands (s. o.) gilt die Diffusionsformel

$$\mathfrak{D} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}$$

nur dann, wenn die dispersen Teilchen im Verhältnis zu den Molekülen des Dispersionsmittels groß sind. Diese Ableitung führt also zu einer Festsetzung der unteren Grenze der Gültigkeit der Einsteinschen Formel. Da der Übergang zu der Formel für den anderen extremen Fall (disperse Phase höher dispers als das Dispersionsmittel), die sich durch den Zahlenfaktor 4 statt 6 im Nenner von der Einsteinschen Formel unter-

---

[1]) St. Procopiu, Ann. d. Chim. et de Phys. (9) **9**, 109 (1918).
[2]) V. Henri, Koll.-Zeitschr. **12**, 249 (1913).

scheidet, nicht sprungweise denkbar ist, ist es in manchen Fällen von Wichtigkeit, eine Formel zu benutzen, für die eine Begrenzung der Anwendbarkeit nicht gilt. Eine solche Formel stellte Cunningham[1]) auf; sie wurde experimentell von Millikan[2]) bestätigt. Wenn l die mittlere Weglänge der Moleküle des Lösungsmittels und a eine Konstante, die von den beiden Forschern übereinstimmend gleich etwa 0,815 gefunden wurde, bedeutet, lautet die Formel des Diffusionskoeffizienten:

$$\mathfrak{D} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1 + a^{\frac{l}{r}}}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1 + 0{,}815^{\frac{l}{r}}}{6\pi\eta r}.$$

Für die Berechnung diffusiometrischer Messungen zum Zwecke der Dispersoidanalyse molekulardisperser Substanzen ist zu unterscheiden zwischen hochmolekularen Substanzen, wie Zucker, Stärke usw., und ionendispersen, z. B. Salzlösungen. Für die Dispersoidanalyse der hochmolekularen Stoffe kann man erfolgreich die Einsteinsche Formel verwenden; weiterhin sind von verschiedenen Autoren Beziehungen zwischen den Diffusionskoeffizienten (und somit der Teilchengröße) und dem Molekulargewicht M bzw. der Atomzahl aufgestellt worden.

Für die Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Farbstoffions haben Herzog und Polotzky[3]) die empirische Formel

$$\mathfrak{D} = \frac{6{,}3}{\sqrt{M}}$$

gefunden. Für die Zahl der Moleküle, die bei den höher als einfach molekular gelösten Farbstoffen zusammentreten, gilt die Formel:

$$\alpha = \frac{39{,}7}{\mathfrak{D}^2 \cdot M};$$

jedoch sind Werte von $\mathfrak{D} < 0{,}14$ durchaus unsicher ($\mathfrak{D}$ = cm/Tag). Ähnliche Beziehungen zwischen Diffusion und Molekulargewicht hatten vorher bereits Hüfner[4]), Euler[5]) u. a. gefunden; das Produkt aus dem Diffusionskoeffizient und der Wurzel aus dem Molekulargewicht, also $D \cdot \sqrt{M}$, sollte konstant sein. Die beiden genannten Autoren fanden an Nichtelektrolyten ihre Hypothese bestätigt; Pickering[6]) hingegen konnte keine Konstanz der Produkte feststellen.

Betreffs der Diffusiometrie ionendisperser Systeme ist auf das Buch von Lorenz (Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit) hinzuweisen[7]), wo auch eine besonders vollständige Literaturzusammenstellung zu finden ist.

---

[1]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. Ann. **83**, 357 (1910).
[2]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 349 (1911).
[3]) R. O. Herzog u. A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. ~~**87**, 449~~ (1914).
[4]) G. Hüfner, Ann. d. Phys. (3) **60**, 134 (1897).
[5]) H. v. Euler, Ann. d. Phys. (3) **63**, 272 (1897).
[6]) S. U. Pickering, Philos. Magaz. (5) **35**, 127 (1893).
[7]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 204 (Leipzig 1922).

5. Die v. Eulersche Korrektur.

Endlich ist noch der Einfluß der Konzentration der Systeme auf die Größe des Diffusionskoeffizienten zu erwähnen. Nach der Ableitung Nernsts[1]) liegen die Gesetze der Osmose den Vorgängen bei der Diffusion zugrunde; nach der Formel Einsteins ferner tritt die Größe der inneren Reibung in die Berechnung der diffusiometrischen Dispersoidanalyse ein; beide Größen, osmotischer Druck und Viskosität, ändern sich jedoch mit der Konzentration der Lösungen. Daraus folgt, da sich beide Größen im selben Sinne ändern, daß auch der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Konzentration sein muß. Wie v. Euler und Hedelius[2]) zeigten (und wie es auch schon Scheffer[3]) und Öholm[4]) bekannt war), nimmt z. B. für Rohrzucker der Diffusionskoeffizient ab mit steigender Rohrzuckerkonzentration, „und zwar im Bereich von 0—1,0 normal um 16,5%; die Abnahme ist geradlinig". — Dieselbe Änderung des osmotischen Druckes und der Viskosität tritt dann ein, wenn Lösungsgenossen vorhanden sind; „hierbei ist die Voraussetzung gemacht, daß zwischen den zwei gleichzeitig gelösten Stoffen keine chemische Reaktion eintritt".

„Falls chemische Reaktion stattfand, können wir zwei Fälle unterscheiden, von welchen übrigens bis jetzt noch keiner experimentell behandelt worden ist.

1. Ein Stoff M diffundiert in einer Lösung eines Stoffes V, welcher zu M durch ein Gleichgewicht $(M) \cdot (V) =$ konstant (M, V) in Beziehung steht. Offenbar tritt in einem solchen Fall zu der treibenden Kraft des Konzentrationsausgleiches noch eine zweite treibende Kraft, welche um so größer wird, je größer die Affinitätskonstante zwischen M und V ist.

2. Diffundieren zwei gleichzeitig gelöste Stoffe, zwischen denen ein chemisches Gleichgewicht besteht, in ein reines Lösungsmittel, so werden die Verhältnisse ähnlich denjenigen, welche nach Nernst bei der Diffusion eines Elektrolyten auftreten, dessen Ionen verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, nur daß als Bedingung an Stelle der elektrischen Neutralität die Gleichgewichtsgleichung der betreffenden Reaktion tritt. Handelt es sich um zwei Stoffe von stark verschiedener Beweglichkeit bzw. stark verschiedenen Molekulargewichts, so wird die gegenseitige Beeinflussung beträchtlich" (v. Euler).

Es haben nun v. Euler und Hedelius experimentell eine Beziehung gefunden, mit Hilfe derer es gelingt, den Einfluß der Konzentration oder der Lösungsgenossen auf den Diffusionskoeffizienten zu eliminieren. Man ermittelt durch kryoskopische Messung den relativen osmotischen Druck und durch Viskosimetrie die relative innere Reibung, beide Größen bezogen

---

[1]) W. Nernst, Zeitschr, f. physik. Chem. **2**, 613 (1888).
[2]) H. v. Euler und A. Hedelius, Zeitschr. f. anorg. Chem. **113**, 59 (1920)
[3]) J. D. R Scheffer, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 395 (1888).
[4]) L. W. Öholm, Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 378 (1910).

auf die Werte des reinen Dispersionsmittels = 1. Wenn man im erstgenannten Falle den Diffusionskoeffizienten mit dem Quotienten aus relativer innerer Reibung und relativem osmotischen Druck multipliziert, kann man nun in der Tat den Einfluß der Konzentration eliminieren. — Im zweiten Fall, wo außer dem diffusiometrisch zu untersuchenden Stoff Lösungsgenossen vorhanden sind, verfährt man ähnlich: „Man multipliziert den mit einer Lösung der Konzentration a erhaltenen Diffusionskoeffizienten mit dem auf Wasser bezogenen Koeffizienten der inneren Reibung der auf das Vierfache verdünnten Lösung und dividiert mit dem für diese Verdünnung ermittelten Wert des relativen osmotischen Druckes.

„Da die Diffusionsgeschwindigkeit noch in vielen Fällen imstande sein wird, wertvolle orientierende Aufschlüsse über die Molekulargröße von chemisch noch unbekannten Bestandteilen des Tier- und Pflanzenkörpers zu geben und da diese Stoffe meist in Gemeinschaft mit zahlreichen Begleitsubstanzen in Lösung gehen, so kommt die Aufgabe vermutlich noch häufig in Betracht, an den aus analytischen Daten direkt berechneten Diffusionskonstanten die erforderliche Korrektion wegen des Einflusses gleichzeitig gelöster Stoffe anzubringen."

Die letztgenannte Korrektur ist, wie die Autoren richtig erkannt haben, ganz besonders wichtig, wenn es sich um die diffusiometrische Dispersoidanalyse biologischer Systeme handelt, in denen man oft einzig und allein diese Meßart der Teilchengröße anwenden kann. In tierischen und pflanzlichen Säften usw. hat man es aber immer mit gemischten Lösungen zu tun, und gerade die Eiweißsubstanzen z. B. des Serums (mit ihren die Viskosität stark erhöhenden Eigenschaften) können die Ergebnisse der Diffusiometrie stark fälschen, wenn man nicht die Umrechnung nach v. Euler vornimmt.

6. Der Einfluß der Temperatur.

Zuletzt ist noch auf den Einfluß der Temperatur auf die Diffusion einzugehen. Daß Temperaturschwankungen bei der freien Diffusion (§ 15) Turbulenz und damit eine Vermischung der Diffusionsschichten bewirken und daß bei Gallertdiffusion (§ 16 Abschnitt 3) eine Gallerte bei höherer Temperatur „geeigneter" werden kann, soll hier nicht näher erörtert werden. Bei jeder diffusiometrischen Dispersoidanalyse ist darauf zu achten, daß der Wert η in der Diffusionsgleichung, also die Viskosität des Mediums, in dem die Diffusion vor sich geht, temperaturvariabel ist. Auf die Berechnung der Viskositätsveränderung mit der Temperatur wird an anderer Stelle (S. 273) einzugehen sein. Hier interessieren vor allem die Rechnungen und experimentellen Beweise, die direkt für den Diffusionstemperaturkoeffizienten vorgenommen worden sind. Weber[1]) schließt aus seinen Versuchen, daß

[1]) H. F. Weber, Ann. d. Phys. (3) 7, 549 (1879).

der Diffusionskoeffizient innerhalb des Temperaturintervalles von 0° bis 45° in nahezu linealer Weise mit der Temperatur wächst; „den Beobachtungen entspricht ziemlich gut die Relation $\mathfrak{D} = 0{,}1187\,(1 + 0{,}0557 \cdot t)$“. Wie Öholm[1]) zeigte, geht aus den Versuchen von Schumeister[2]) und Kawalki[3]) hervor, daß der Temperaturkoeffizient der Diffusion nicht unabhängig von der Beschaffenheit des diffundierenden Stoffes ist, wie de Haëns[4]) und Nernst[5]) angenommen haben, die den Temperaturkoeffizienten für Salze gleich 0,026 und für Säuren oder Basen gleich 0,024 bestimmt hatten. Wie aus den Rechnungen Öholms[6]) (l. c.) hervorgeht, „sind die Koeffizienten ungleich für die verschiedenen Substanzen ausgefallen. Dagegen scheinen die Konzentrationen keinen nennenswerten Einfluß ausgeübt zu haben. Je kleiner der Diffusionskoeffizient bei einer Substanz ist, desto größer fällt der Wert des entsprechenden Temperaturkoeffizienten aus und umgekehrt[7]). Ganz dasselbe Verhältnis besteht zwischen dem elektrolytischen Leitvermögen und dessen Temperaturkoeffizienten. Wenn man diese beiden Koeffizienten miteinander vergleicht, findet man, daß der Diffusionstemperaturkoeffizient den des Leitvermögens um ungefähr 0,003 übersteigt. Da die Zahl 0,0034[8]) Temperaturkoeffizient für den osmotischen Druck ist, welcher gerade die treibende Kraft bei der Diffusionserscheinung ausmacht, und die Temperaturvariation des elektrolytischen Leitvermögens gleich ist der Summe der Temperaturvariationen für das Leitvermögen der Ionen, glaube ich hieraus folgenden allgemeinen Schluß ziehen zu können, geltend für alle Elektrolyten: Der Diffusionstemperaturkoeffizient für einen Elektrolyten ist gleich der Summe der Temperaturkoeffizienten für den osmotischen Druck und das elektrolytische Leitvermögen desselben“ (Öholm).

Für nichtelektrolyte Farbstoffe usw. ist der Temperaturkoeffizient der Diffusion noch nicht bestimmt worden; man muß in diesen Fällen die Temperatur möglichst konstant halten; setzt man für η in die Diffusionsformel den Wert 0,011 ein, so kommt man nach Auerbach[9]) zu Zahlen, die gut mit anderen Messungen übereinstimmen.

---

1) W. Öholm, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 328 (1905).
2) J. Schumeister, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **79**, II, 603 (1879).
3) v. Kawalki, Ann. d. Phys. (3) **52**, 166, 300 (1894).
4) P. de Haëns, Bull. de l'Acad. de Belge (3) **8**, 219 (1884).
5) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 613 (1888).
6) L. W. Öholm, Zeitschr. für physik. Chemie **50**, 311 (1905).
7) Siehe auch Th. Graham, Lieb. Ann. **121**, 1 (1862); Phil. Trans. **1850**, 805; **1861**, 183.
8) S. Arrhenius, Lehrb. d. Elektrochem., 4. Aufl., Kap.9, 148 (Leipzig 1920).
9) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **37**, 386 (1924).

§ 15. Die Methoden der freien Diffusion.

1. Allgemeines.

Es erscheint zunächst erforderlich, zu definieren, was im folgenden unter Diffusion verstanden werden soll. Wie eigentlich von vornherein zu erwarten wäre, müßten die Autoren sich darüber einig sein, daß unter dem Vorgang der Diffusion die Wanderung gelöster oder suspendierter Teilchen von Orten höherer Konzentration zu solchen niedrigerer zu verstehen ist mit dem Ziel, das gegebene Flüssigkeitsvolumen gleichmäßig zu erfüllen. Im Gegensatz zu Höber[1]) und Chassin[2]) ist zu betonen, daß man das Durchtreten durch eine Membran als Dialyse und nicht als Diffusion zu bezeichnen pflegt, da bei ersterer der zurückgelegte Weg der Teilchen nicht meßbar ist.

Die Meßmethoden der Diffusion lassen sich nun in zwei grundsätzlich verschiedene Arten einteilen, nämlich in die Methoden der freien Diffusion (Jar-Diffusion nach Graham), das heißt der Diffusion in das reine Dispersionsmittel, und in die Methoden der Gallertdiffusion, bei denen die disperse Phase in eine Gallerte einwandert.

Nach Cohen und Bruins[3]) kann man die diffusiometrischen Methoden einteilen in solche, bei denen eine kontinuierliche oder intermittierende Beobachtung möglich ist, und solche, bei denen die Messung nur nach dem Unterbrechen des Diffusionsvorganges ausgeführt werden kann. Die erstgenannten Methoden sind durchaus vorzuziehen, da sie bei jedem Versuch eine größere Anzahl von Daten liefern, aus welchen sich je ein Wert für den Diffusionskoeffizienten berechnen läßt. Diesen Vorteilen stehen jedoch wieder zahlreiche Nachteile gegenüber.

Nach Cohen liegen sämtlichen Diffusionsbestimmungen folgende Prinzipien zugrunde:

„a) Man studiert den (in vertikaler Richtung fortschreitenden) Diffusionsvorgang in einem völlig zylindrischen oder prismatischen (vertikal aufgestellten) Gefäß. In diesem Falle reduziert sich die allgemeine Diffusionsgleichung zu einer eindimensionalen, welche sich aus dem Fickschen Gesetz ableiten läßt:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \mathfrak{D} \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}. \qquad (1)$$

„Diese beschreibt den Zusammenhang, welcher zu jeder Zeit an jeder horizontalen Schicht besteht zwischen der Änderung des dort herrschenden Konzentrationsgefälles $\frac{\delta c}{\delta x}$ in vertikaler Richtung und der hierdurch hervorgerufenen Änderung der Konzentration mit der Zeit.

---

[1]) R. Höber, Koll.-Zeitschr. **3**, 76 (1908).

[2]) S. Chassin, Diss. (Berlin 1914).

[3]) E. Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chem. **103**, 352 (1923).

„b) Man wählt als Ausgangspunkt eine scharf definierte Anfangsverteilung des diffundierenden Stoffes in dem Diffusionsmedium (bei manchen Methoden ist die Anfangsverteilung unwesentlich). Unter den von dieser Verteilung bedingten Anfangsbedingungen und mit Beachtung der Grenzbedingungen (welche sich aus der Einrichtung des betreffenden Diffusionsapparates ergeben) läßt sich dann in vielen Fällen aus der Gleichung 1 die Gleichung ableiten, welche die Konzentrationsverteilung in jedem folgenden Zeitpunkt darstellt. Die Zeit, welche erforderlich ist, um bei verschiedenen diffundierenden Stoffen die nämliche Verteilung zu erreichen, ist der Diffusionskonstante $\mathfrak{D}$ jener Stoffe verkehrt proportional. Bei Diffusionsmessungen berechnet man umgekehrt den Wert von $\mathfrak{D}$, indem man die in einem bestimmten Moment beobachtete Konzentrationsverteilung in der integrierten Gleichung (1) substituiert.

„c) Die Integration von (1) ist im allgemeinen nur möglich, falls man annimmt, daß $\mathfrak{D}$ konstant ist. Für sämtliche darauf fußende Messungen gilt somit als notwendige Bedingung, daß innerhalb des Messungsgebietes der Diffusionskoeffizient von der Konzentration unabhängig ist.

„Offenbar wird jedes Meßverfahren ceteris paribus genauere Resultate liefern, je nachdem

1. unter den obwaltenden Verhältnissen die idealen Bedingungen, welche in dem unter a), b) und c) Genannten aufgeschlossen liegen und die bei der Berechnung als streng gültig betrachtet werden, dem Tatbestande genauer entsprechen;
2. die Genauigkeit eine größere ist, mit der sich die Konstanten des Apparates feststellen lassen, sowie die Größen, mit deren Hilfe die Diffusionsgeschwindigkeit ermittelt wird;
3. Störungen durch äußere Einflüsse geringer sind."

Zunächst seien die Methoden aufgeführt, die eine Bestimmung der Diffusion nur nach Unterbrechung des Diffusionsvorganges zulassen.

I. Diskontinuierliche Methoden.

2. Die Trennung der Diffusionsschichten durch Abzapfen.

Zunächst sei die historische Methode beschrieben, die als erste zur Dispersoidanalyse verwendet worden ist.

Die Angabe Grahams[1]) über die Methodik seiner Versuche lautet: „Das in späterer Zeit befolgte Verfahren . . ., das ich als Gefäßdiffusion (Jar-Diffusion) bezeichne, ist äußerst einfach und gibt genauere Resultate, als man vielleicht von vornherein hätte erwarten sollen. Man läßt dabei das Salz sich von unten in einer zylindrischen Wassersäule erheben, und nach einer gewissen Zeit ermittelt man die Mengen Salz, welche sich

[1]) Th. Graham, Ostwalds Klassiker d. exakten Naturwiss. Nr. 179, 9.

zu verschiedenen Höhen der Säule erhoben haben. Das Wasser befand sich in einem zylindrischen Glasgefäß von etwa 152 mm (6″engl.) Höhe und 87 mm (3,45″) Weite. Es wurden 0,7 Liter Wasser in das Gefäß gegeben und dann 0,1 Liter der Flüssigkeit, die der Diffusion unterworfen werden sollte, vorsichtig mittels einer dünnen Pipette auf den Boden des Gefäßes geschichtet. Die ganze Flüssigkeitssäule hatte dann 127 mm (5″) Höhe. 5—6 Minuten waren nötig, den Inhalt der Pipette am Boden des Gefäßes ausfließen zu lassen, und sehr wenig Störung nur trat in dem überstehenden Wasser ein, wie sich deutlich wahrnehmen ließ, wenn die mittels der Pipette eingeführte Flüssigkeit gefärbt war. Das Gefäß blieb dann ruhig stehen, damit die Diffusion vor sich gehen könne. Die Versuche wurden stets in einem Zimmer von ganz oder nahezu konstanter Temperatur angestellt. Nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde der Versuch unterbrochen durch Abziehen der Flüssigkeit, oben angefangen, mittels eines kleinen Hebers. Dies geschah ebenso langsam und vorsichtig wie das Einführen der gemischten Lösung, und zwar so, daß man immer 50 ccm oder $^1/_{16}$ des ganzen Flüssigkeitsvolumens abfließen ließ; das offene Ende des kürzeren Schenkels des Hebers stand in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit im Gefäße, und das Ablaufende wurde in einer graduierten Mensur aufgefangen.“

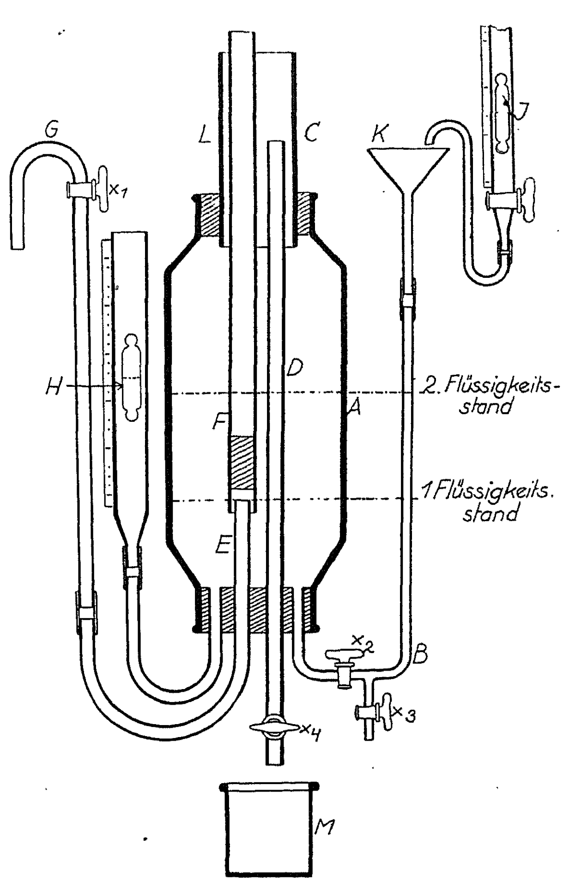


Fig. 63. Der Diffusionsapparat J. C. Grahams.
Erklärung im Text.

Eine Anzahl weiterer Konstruktionen unterscheidet sich von der Apparatur Grahams hauptsächlich durch die Anordnung der Abzapf-Vorrichtung, auf deren genaues Arbeiten es besonders ankommt. Erwähnt

seien hier, da eine lückenlose Aufzählung aller im Laufe der Zeit in der Literatur beschriebenen Versuchsanordungen den Rahmen dieses Handbuches überschreiten würde, nur die Prinzipien der Apparaturen von J. C. Graham, Scheffer, Coleman, Schumeister und ihre Weiterentwicklungen.

Der Apparat J. C. Grahams[1]) ist in Figur 63 wiedergegeben.

„*A* ist ein zylindrisches Glasgefäß, das eine lichte Weite von ungefähr 125 mm hat und dessen zylindrischer Teil etwa 300 mm lang ist. *B* ist ein Rohr, durch das man zunächst Wasser einfließen läßt, bis *A* gefüllt ist. *C* ist ein kurzes Stück Glasrohr, das das obere Ende der Röhre *D* umgibt. Das obere Ende des Rohres *E* führt in das Rohr *F*, dessen unteres Ende später durch einen Kork verschlossen wird. Das andere Ende von *E* führt nach oben zu dem Überlauf *G*. *H* ist ein Schwimmer nach Erdmann in einem graduierten Rohr und dient dazu, den Inhalt des Gefäßes *A* zu bestimmen. *J* ist auch ein geteiltes Rohr mit einem Schwimmer, auf dessen Zweck ich später zurückkommen werde.

„Wenn das Gefäß *A* mit Wasser gefüllt ist, schließt man den Hahn X_4 und läßt die Lösung des zu untersuchenden Salzes in den Trichter *K* tropfen, von wo sie langsam durch das Rohr *B* in das Gefäß *A* fließt und aus diesem das Wasser zwischen dem unteren Ende und der mit „erster Flüssigkeitsstand" bezeichneten Marke verdrängt. Die ersten Mengen der Lösung, die durch das Rohr *B* niederfließen, mischen sich einigermaßen mit dem Wasser in diesem Rohr; wenn aber diese verunreinigte Menge bis zu der ersten Marke emporsteigt, so läuft sie auch durch das Rohr *E* ab, und zuletzt ist die Flüssigkeit unter der ersten Marke die Lösung von normaler Konzentration, und die über der ersten Marke ist völlig reines Wasser.

„Nun schließt man Hahn X_1 und öffnet Hahn X_4. Je mehr Lösung man nun durch das Rohr *B* einfließen läßt, desto mehr wird die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten sich der mit „zweiter Flüssigkeitsstand" bezeichneten Marke nähern, wobei das verdrängte Wasser durch das Rohr *D* hinabfließt. Dann überläßt man den Apparat z. B. eine Woche lang sich selbst, solange die Diffusion erfolgen soll.

„Der Zweck der nächsten Operation ist, den Inhalt von *A* schichtweise in kleinen Portionen abzulassen, um so die Dichte jeder Schicht über und unter dem zweiten Flüssigkeitsstande feststellen zu können.

„Nehmen wir an, wir wollten Schichten von je 2,5 mm Dicke abzapfen, und 24 Schichten sollten über und 24 unter dem zweiten Flüssigkeitsstande entnommen werden.

„Mittels des Schwimmers *H* ist festgestellt worden, daß eine Schicht von 2,5 mm Dicke einen Raum von 32,2 ccm einnimmt. Dann haben 24 Schichten einen Rauminhalt von 772,8 ccm. Der ganze Inhalt des Gefäßes *A* über der zweiten Marke wurde zu 1450 ccm bestimmt. Die Differenz

[1]) J. C. Graham, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 257 (1905).

beträgt 677,2 ccm; und wenn ungefähr diese Menge von einer etwas dichteren Lösung als die zu untersuchende durch das Rohr *B* einfließen gelassen wird, so wird die 24. Schicht über der zweiten Marke ungefähr bis zum Punkt *L* gestiegen sein. (Es ist unwesentlich, ob dies genau zutrifft oder nicht.) Das durch diesen Vorgang verdrängte Wasser fließt durch das Rohr *D* hinab. Wenn jetzt 32,2 ccm der dichteren Flüssigkeit mittels des Schwimmers und des graduierten Rohres *J* abgemessen und durch das Rohr *B* herabfließen gelassen werden, so wird eine 2,5 mm dicke Schicht verdrängt, die durch das Rohr *D* in die Flasche *M* abfließt. Auf gleiche Weise werden die übrigen 47 Schichten verdrängt, in Flaschen aufgefangen und zur Messung aufbewahrt.

„Der Grund, um dessentwillen das Rohr *E* bis in das Ende des Rohres *F* geführt wurde, ist, zu verhindern, daß die zum Hinaufschieben der Schichten notwendige schwere Flüssigkeit in das Rohr *E* fließt, dessen Inhalt nach oben hin verdrängt und so Wirbel erzeugt. Aber ich weiß nicht, ob das Rohr *F* notwendig ist. Der Hauptzweck, weswegen man die Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten hebt, ist, die Diffusion dann statthaben zu lassen, wenn der Querschnitt der Flüssigkeit überall — über wie unter der Berührungsstelle — gleich ist."

Sehr einfach und wohl nur zu orientierenden Messungen geeignet ist die Apparatur Scheffers[1]), die in Figur 64 wiedergegeben ist.

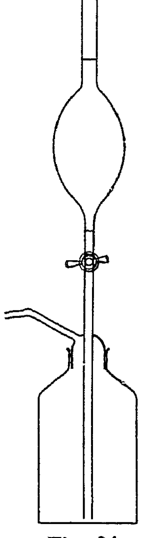


Fig. 64. Der Diffusionsapparat J. D. R. Scheffers. Erklärung im Text.

Der Apparat besteht aus zwei Teilen, zuerst einer Glasflasche von ungefähr 90 ccm Inhalt, deren unterer Teil zylinderförmig, ungefähr 4 cm weit und 6,5 cm hoch ist. In ihren kurzen, ungefähr 1,5 cm weiten Hals paßt der andere Teil des Apparates, eine Pipette, deren untere enge Röhre einen gut schließenden Hahn und einen innen hohlen Teil trägt, der in den Hals der Flasche eingeschliffen ist und diese also vollkommen schließt. Am oberen Ende des Teiles ist eine anfangs schwach nach oben, dann nach unten gebogene kurze Glasröhre angeschmolzen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, berührt die Pipette den Boden der Flasche.

Bei den Versuchen Scheffers wurde am Ende jedes Versuches der Inhalt der Flasche in vier gleichen Volumteilen abgezogen; das Volum der Pipette war deshalb so gewählt, daß es etwas kleiner war als ein Viertel vom zylinderförmigen Teil der Flasche.

Bei jedem Versuch brachte Scheffer in die Flasche dreimal das Volum der Pipette an Wasser und füllte dann die Pipette mit der zu untersuchenden Lösung. „Durch Saugen am oberen Ende wurde dann eine ganz kleine

[1]) J. D. R. Scheffer Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 390 (1888).

Luftsäule in die Pipette aufgesogen und, nachdem der Glashahn wieder verschlossen war, die Pipette auf die Flasche gesetzt und der ganze Apparat im Keller sich selber so lange überlassen, bis die Flüssigkeit die Temperatur der Umgebung erhalten hatte. Dann wurde langsam die Flüssigkeit unter das Wasser geschichtet, bis sie den unteren Teilstrich der Pipette erreicht hatte. Wenn die Diffusion beendigt werden sollte, wurde die Pipette wieder mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und diese so lange in die Flasche einströmen gelassen, bis die Flüssigkeit in dieser das Ende des Seitenröhrchens erreicht hatte. Dann wurde der Hahn der Pipette wieder geschlossen und, um jedesmal ein Viertel des benutzten Flüssigkeitsvolumens abzuheben, die Pipette wieder bis zum oberen Teilstrich gefüllt und durch Öffnen des Hahns so viel Flüssigkeit aus der Flasche verdrängt, als dem Inhalt der Pipette zwischen den Teilstrichen entsprach. Ich bestimmte also die in die erste, zweite und dritte Schicht übergetretenen Mengen aufgelöster Substanz und berechnete gewöhnlich die der vierten Schicht aus der Differenz der benutzten Menge und der in den drei oberen Schichten gefundenen" (Scheffer).

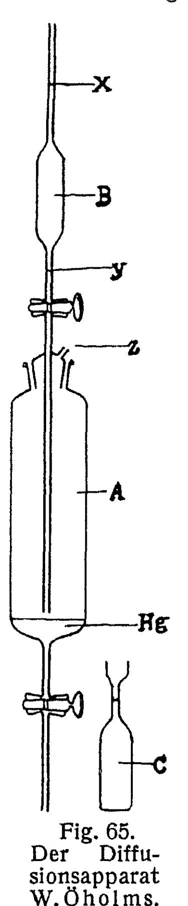


Fig. 65. Der Diffusionsapparat W. Öholms. Erklärung im Text.

Mit derselben Methode arbeitete auch v Euler[1]). Ferner stellte Arrhenius[2]) mit ihr Messungen an, wobei er die große Genauigkeit und gute Reproduzierarbeit der Ergebnisse hervorhebt.

Auf die Versuchsanordnung Scheffers geht die Apparatur Öholms zurück[3]), die in Figur 65 wiedergegeben ist. „Der Apparat besteht im ganzen aus folgenden Teilen: *A* besteht aus einer weiteren Glasröhre (Diffusionsgefäß) ungefähr 3,5 cm im Durchschnitt und 25 cm lang. Nach unten ist sie zu einer kapillaren Röhre ausgezogen, in welcher ein Hahn sitzt. *B* ist eine mit einem Hahn versehene Pipette von entweder 10 oder 20 ccm Inhalt zwischen den eingesetzten Zeichen x und y. In der Mitte etwas unter dem Hahn ist die Pipette mit einem glockenförmigen Glaspfropfen versehen, welcher in die Mündung des Gefäßes *A* eingeschliffen ist. Im Pfropfen befindet sich bei z eine feine Öffnung, damit die Luft beim Abzapfen und Auffüllen frei in das Gefäß ein- und ausströmen kann. *C* ist eine der vier kleinen Flaschen, welche zum Aufnehmen der einzelnen Schichten beim Abzapfen bestimmt sind. Diese wurde so graduiert, daß die Pipette durch Aufsaugen bis zum oberen Zeichen mit Wasser gefüllt wurde, worauf es langsam in die Flasche einströmte, bis die Wasserfläche das untere

[1]) H. v. Euler, Ann. d. Phys. (3) **63**, 273 (1897).
[2]) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 51 (1892).
[3]) L. W. Öholm, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 311 (1905).

Zeichen der Pipette erreicht hatte. Der Inhalt jeder Flasche ist also gleich dem der Pipette minus der Quantität, welche beim Abzapfen an dessen Wänden bleibt.“

Die Vorteile dieser Methode waren, daß das Auffüllen äußerst langsam geschehen konnte, so daß keine mechanische Mischung zwischen dem Lösungsmittel „und der Lösung vor sich gehen konnte und zweitens das Abzapfen bequem wurde und mit großer Genauigkeit geschehen konnte, ohne Gefahr, den Apparat zu verrücken. Schließlich wurden die unsicheren Korrektionen vermieden, welche beim Abzapfen von oben nötig wurden, falls ein Teil der Flüssigkeit während des Diffusionsverlaufes verdunstet war“. — Mit Apparaten gleicher Konstruktion arbeiteten auch Herzog und Polotzky[1]).

Eine Weiterentwicklung der Apparatur Scheffers gaben The Svedberg und Andreen-Svedberg[2]) an, die die Fig. 66 darstellt.

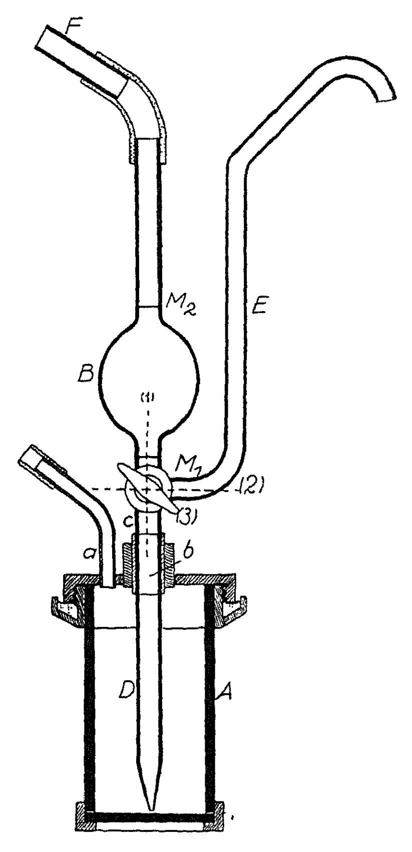


Fig. 66. Der Diffusionsapparat The Svedbergs.
Erklärung im Text.

„Das Diffusionsgefäß bestand aus einem 30,5 mm weiten und 70 mm hohen Glasrohr *A*, dessen unteres plangeschliffenes Ende durch eine (mittels Bleioxydkitt in einer Metallfassung befestigte) Glasplatte verschlossen war; am oberen Ende des Glasrohrs war ein mit Gewinde versehener Messingring gekittet. Der Deckel des Gefäßes war gleichfalls aus Messing gearbeitet und konnte dank des erwähnten Gewindes auf dem Rohr festgeschraubt werden; eine in eine Rinne eingelassene Packung sorgte für gute Dichtung. In dem Deckel waren zwei Messingrohre (*a* und *b*) befestigt; *b* diente zur Aufnahme eines andern, darin gut eingeschliffenen, aber beweglichen und mit Kanadabalsam abgedichteten Messingrohrs *c*, in dem die Glaspipette *B* festgekittet war; auf *a* wurde ein Gummischlauch *C* befestigt.

„Die Pipette hatte zwischen zwei Marken M_1 und M_2 eine Kapazität von 10 ccm und war mit einem *T*-gebohrten Hahn versehen, so daß das Rohr *D* abwechselnd mit *B* (1) und mit *E* (2) in Verbindung gesetzt

[1]) R. O. Herzog und A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 449 (1914).
[2]) The Svedberg und A. Andreen, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 147 (1911).

werden konnte. Bei der Stellung (3) waren *D*, *B* und *E* voneinander vollständig getrennt.

„Die Konstante h^2 des Apparates betrug 0,5041 qcm.

„Die Diffusionsversuche führten wir folgenderweise aus: Nachdem das Diffusionsgefäß mit 30 ccm Lösungsmittel beschickt war, wurde der Deckel möglichst fest aufgeschraubt (wobei zur vollständigen Dichtung noch ein wenig Adeps lanae auf das Gewinde gebracht wurde) und die Pipette so weit heruntergeschoben, daß das Ende des Rohres *D* auf dem Boden des Gefäßes *A* ruhte. Der Hahn wurde dann in die Stellung (3) gedreht und das freie Ende des Gummischlauches *C* auf *F* befestigt. So behandelt ..., wurde der Apparat in ein Wasserbad" gestellt, das aus einer großen hölzernen Tonne, 600 Liter Wasser enthaltend, bestand. In dieses Wasserbad, das in einem Keller mit weitgehend konstanter Temperatur stand, wurden auch die Gefäße mit den zu untersuchenden Lösungen vor dem Gebrauch eingestellt. „Nach einer halben Stunde wurde der Apparat aufgenommen, der Hahn in Stellung (1) gedreht, das Lösungsmittel bis zur Marke M_1 aufgesaugt, der Hahn wieder in Stellung (3) gedreht, die Lösung rasch bis zur Marke M_2 eingefüllt, das Ende des Schlauches *C* wieder auf *F* befestigt und der Apparat in das Wasserbad niedergelegt. Nach $^1/_2$—1 Stunde wurde der Hahn vorsichtig in Stellung (1) gedreht. Die Lösung begann dabei in dem Diffusionsgefäß langsam niederzuströmen. Zur vollständigen Entleerung der Pipette *B* waren (mit $CH_3 \cdot OH$ als Lösungsmittel) 10—15 Minuten erforderlich."

Die Trennung der Flüssigkeit in vier gleich große Schichten bewirkte Svedberg nach Verlauf einer geeigneten Zeit dadurch, daß der Hahn in die Stellung (2) gedreht wurde; dann löste er den Gummischlauch bei *F* vorsichtig ab und verband ihn mit einer Wasserflasche, die mit dem bei der Diffusion benutzten Lösungsmittel beschickt war. An das Ende des Rohres *E* brachte er einen Meßkolben von 10 ccm und preßte mit Hilfe eines Gasometers durch das Rohr *a* Luft in den Apparat. Die Flüssigkeit begann dabei langsam in den Meßkolben einzutropfen. Die dritte und zweite Schicht (von oben her gerechnet) wurden in ähnlicher Weise abgemessen. In dem Diffusionsgefäß verblieb die erste Schicht.

„Die wesentlichen Vorteile dieser Apparatur sind: 1. daß die Temperatur der Flüssigkeit bis zur vollständigen Trennung der Schichten sehr konstant gehalten werden kann; 2. daß die Flüssigkeit vor Erschütterungen sehr gut geschützt ist, weil der Apparat, nachdem die Diffusion angefangen hat, nur zweimal mit der Hand berührt zu werden braucht [beim Lösen des Schlauches bei *F* und beim Drehen des Hahnes in Stellung (2)]. Dazu kommt noch, daß die Verdrängung der Flüssigkeit mit Luft ein sehr bequemes und sauberes Arbeiten gestattet."

Mit einer ähnlichen Apparatur stellte Miller[1]), der die Brauchbarkeit der Versuchsanordnung auch für feinere Messungen hervorhebt, Versuche an.

---

[1]) C. C. Miller, Proc. Roy. Soc. London **106** A, 727 (1924).

1887 beschrieb Coleman[1]) eine diffusiometrische Apparatur, die außerordentlich einfach ist und nach den Erfahrungen des Verfassers sich für die orientierenden Versuche gut eignet. Als Diffusionsgefäß dient eine 1,5 cm weite Bürette, die durch einen Gummischlauch (siehe Fig. 67)[2]) mit einer Mariotteschen Flasche verbunden ist. Man füllt durch Senken des Wassergefäßes von unten durch den Hahn zunächst das Dispersionsmittel, dann die Dispersion selbst in die Bürette ein; dies kann durch die beschriebene Vorrichtung sehr vorsichtig erfolgen. Nach Beendigung läßt man Schicht für Schicht langsam ab, wobei man sich nach der Graduierung der Pipette richtet. Während des Versuches (also bei geschlossenem Hahn) kann ein Überdruck hergestellt werden, der die Verdampfung evtl. flüchtiger Stoffe zurückdrängt.

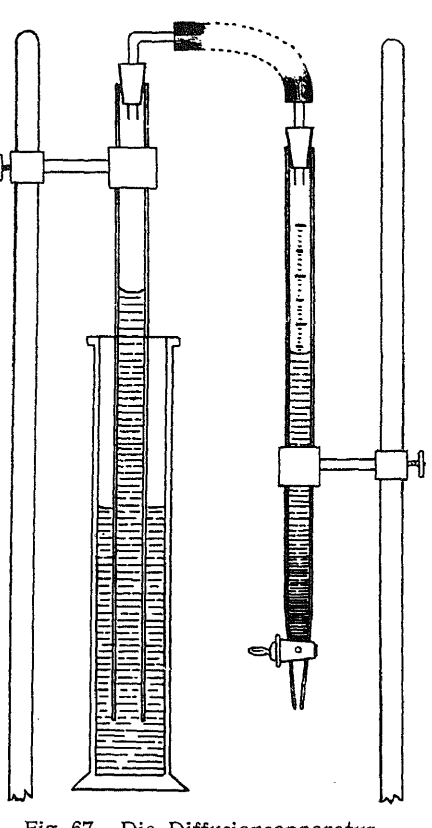


Fig. 67. Die Diffusionsapparatur nach J. J. Coleman.
Erklärung im Text.

3. Die Trennung der Diffusionsschichten durch Gefäßverschiebung.

Eine exaktere Trennung der einzelnen Schichten nach der Diffusion sowie ein fehlerfreieres Einfüllen gestattet die Versuchsanordnung Schumeisters[3]), die in Fig. 68 skizziert ist. „In zwei wohl aufeinander geschliffene Glas- oder Messingplatten waren zwei möglichst genau zylindrische Glasröhren von nahe gleicher Länge eingekittet; die Querschnitte derselben waren 1,5—3 cm. Die Platten konnten mittels Schrauben oder Hebel übereinander verschoben werden, so daß die beiden Röhren genau übereinander zu stehen kamen. Die obere Platte war außerdem nochmals durchbohrt, um die Salzlösung in die untere Röhre zu füllen."

Die Messung gestaltet sich folgendermaßen: Der Zylinder a_1 wird mit dem Dispersionsmittel gefüllt und mit Glasplatte g_2 verschlossen und um-

---

[1]) J. J. Coleman, Philos. Magaz. (5) **23**, 1 (1887).

[2]) Die Figur zeigt die Apparatur so, wie sie im Institut des Verfassers verwendet wird. Die Anregung hierzu gab eine Bemerkung Wo. Ostwalds (Grundriß der Kolloidchemie, 5. Aufl., 262 [Dresden 1915]), die auf S. 316 erörtert ist.

[3]) J. Schumeister, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. II, **79**, 603 (1879).

gedreht. Nun wird durch die Öffnung b der Zylinder a_2 mit dem zu untersuchenden System vollständig gefüllt und durch Verschieben der Glasplatte g_1 verschlossen. Nach dem Temperaturausgleich werden die Platten g_1 und g_2 so verschoben, daß die Öffnungen von a_1 und a_2 genau übereinander stehen. Nach der gewünschten Diffusionszeit werden die Platten gegeneinander verschoben, so daß a_1 durch das Loch b entleert werden kann. Dann wird der Apparat umgedreht und der Zylinder a nach Abheben der Glasplatte g_2 entleert. Die Inhalte der Zylinder werden getrennt analysiert.

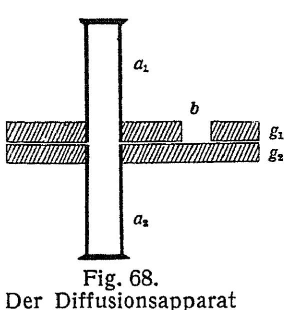


Fig. 68.
Der Diffusionsapparat J. Schumeisters.
Erklärung im Text.

Unter dem etwas anspruchsvollen Titel: „Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln" veröffentlichten Cohen und Bruins[1]) eine Untersuchung, die sich auf eine Apparatur bezieht, die schematisch in Fig. 69 wiedergegeben ist; offenbar ist die figürliche Darstellung so aufzufassen, daß die Zeichenebene die Hälfte eines Zylindermantels darstellt, der durch die Achsen der Bohrungen hindurchgeht.

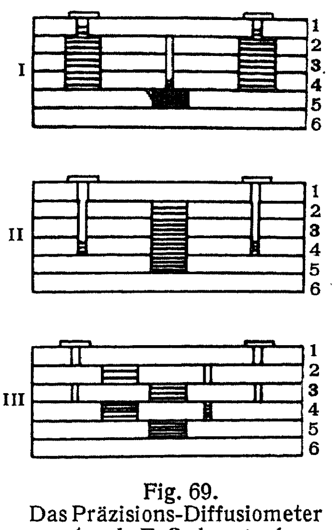


Fig. 69.
Das Präzisions-Diffusiometer (nach E. Cohen und H. R. Bruins).
Erklärung im Text.

Sechs kreisrunde, flache, in horizontaler Lage aufeinanderliegende Glasplatten von genau gleicher und bekannter Höhe sind einzeln um eine gemeinschaftliche zentrale Achse drehbar angebracht. Die untere (Boden-)Platte sowie die obere (Deck-)Platte werden stets in derselben Lage festgehalten.

Die vier Mittelplatten enthalten jede drei Bohrungen von etwa 2 cm Durchmesser, die bei allen Platten in demselben Abstand von der Achse und symmetrisch zu derselben liegen. Diese Bohrungen fallen somit bei geeigneter Lage der Platten zusammen und bilden dann drei zylinderförmige Gefäße: die Diffusionszylinder. Die Gesamthöhe der Zylinder beträgt somit die vierfache Dicke der Einzelplatten. Die Zylinder sind an der unteren Fläche begrenzt durch die Bodenplatte, die keine Bohrungen enthält; an der oberen Fläche werden sie von der Deckplatte begrenzt. Infolge des Vorhandenseins von drei Diffusionszylindern bietet der Apparat die Gelegenheit, gleichzeitig drei Diffusionsversuche auszuführen.

---

[1]) E. Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chem. **103**, 349 (1922).

In jeder der vier oberen Platten befinden sich außer den beschriebenen Bohrungen drei enge Kanäle. Diese liegen gleichfalls vollkommen symmetrisch zur Zentralachse und sind ebenso weit von der Achse entfernt wie die Mittelpunkte der weiten Bohrungen. Diese engen Kanäle bezwecken,

1. daß sich das Volumen der Flüssigkeiten bei Temperaturwechsel verändern kann;
2. daß man beim Entleeren der verschiedenen Bohrungen (mittels einer Pipette) nach der Diffusion diese Räume erreichen kann.

Außerdem werden die engen Bohrungen der Deckplatte beim Füllen des Apparates verwendet.

Die Arbeitsmethode sei kurz an Hand der Fig. 69 erläutert: In Stellung I wird die Bohrung der 5. Platte durch die übereinandergestellten Kanäle der Platten 1—4 mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, ferner die Bohrungen der Platten 2—4 mit dem Diffusionsmedium. In dieser Stellung wird der Apparat in den Thermostaten gestellt. Nach vollendetem Temperaturausgleich schiebt man die Bohrungen 2—4 über die Bohrung 5 (Stellung II) und notiert die Zeit als Beginn des Diffusionsvorgangs. Wenn dieser beendet werden soll, schiebt man die Platten so auseinander, daß die Bohrung einer jeden für sich getrennt ist (Stellung III), und entfernt nacheinander, von oben beginnend, den Inhalt jeder Bohrung mittels einer Pipette, die durch die darüber einzustellenden Kanäle eingeführt wird.

Das gesamte „Diffusiometer“ befand sich in einem Thermostaten. Die Bewegung der einzelnen Platten gegeneinander erfolgte auf pneumatischem Wege. Mittels eines elektrischen Detektors wurde die richtige Stellung des Apparates kontrolliert. Weitere Einzelheiten über die außerordentlich sorgfältige Konstruktion des Apparates und die präzise Bestimmung der Apparatekonstanten sind aus dem Original zu ersehen.

Während bei den bisher beschriebenen Versuchsanordnungen die zu untersuchende Lösung unter das reine Dispersionsmittel geschichtet wurde, arbeiten verschiedene ältere Autoren so, daß sie in das Diffusionsgefäß ein anderes, mit der zu untersuchenden Lösung gefülltes, hineinstellen, nach einiger Zeit, unter Wasser verschlossen, herausnehmen und dessen Inhalt analysieren. So erhält man den Verlust der dispersen Phase, der durch die Diffusion verursacht ist. Nach dieser Methode arbeiteten z. B. Beilstein[1]), ferner Simmler und Wild[2]), die als besondere Verfeinerung der Methode hervorheben, daß man das kleine Gefäß mit der zu untersuchenden Lösung möglichst dicht unter die Oberfläche des Diffusionsgefäßes anbringen müsse, damit die spezifisch schwerere, herausdiffundierende Lösung hinabsinkt und man auf diese Weise stets eine Diffusion gegen das „reine“ Dispersionsmittel beobachtet; selbstverständlich ist diese

[1]) F. Beilstein, Ann. d. Chem. u. Pharm. **99**, 165 (1855).
[2]) Th. Simmler und Wild, Ann. d. Phys. (2) **100**, 217 (1856).

Anordnung schon wegen der Strömungen im Diffusionsgefäß für genaue Messungen ungeeignet.

Über eine Apparatur zur Messung der Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten siehe Stefan[1]).

II. Kontinuierliche Methoden.

4. Allgemeines.

Bei allen bisher beschriebenen Methoden erhält man nach der Unterbrechung der Diffusion einzelne Fraktionen, in denen sich der diffundierte Stoff in verschiedenen Konzentrationen befindet; wie aus dieser der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann, ist Seite 243 angegeben.

Die zweite Art von Apparaturen zur Messung der freien Diffusion hat das eine gemeinsam, daß die Messung der Diffusion ohne Unterbrechung des Diffusionsvorganges erfolgen kann. Während bei der Konstruktion der Apparate der vorgenannten Klasse das Augenmerk hauptsächlich darauf gerichtet war, eine ungestörte Diffusion und ein fehlerfreies Trennen der Schichten zu gewährleisten, sind die als „kontinuierliche Diffusiometer" zu bezeichnenden Apparate hauptsächlich mit Rücksicht auf die Meßart konstruiert.

Als physikalische Methoden zur Bestimmung der fortschreitenden Konzentrationsänderung durch die Diffusion kommen in Frage die direkte mikroskopische Beobachtung (Fürth), die photogrammetrische Bestimmung der Lichtabsorption und Fluoreszenz (Svedberg), die Indikatorenmethode (Stefan), die Bestimmung der Polarisation (Dojes), der Lichtbrechung (Wiener, Thovert, Stefan), des elektrischen Potentiales (Weber, Seitz, Procopiu) und die Messung der Dichte (Clack).

5. Die direkte mikroskopische Messung.

Wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden wird, kann man die Diffusion in Gallerten in vielen Fällen dadurch messen, daß man bei gefärbten diffundierenden Substanzen das Vorrücken der gefärbten Zone mikroskopisch oder unter Zuhilfenahme optischer Instrumente messend verfolgt. Es liegt nahe, eine analoge Meßmethode auch bei der freien Diffusion zu verwenden, aber erst in neuester Zeit ist von Fürth[2]) eine Methode „zur exakten Bestimmung des Dispersitätsgrades von Farbstofflösungen" beschrieben worden.

Die einfache Apparatur, die leicht mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums hergestellt werden kann, sei in Fig. 70 halbschematisch

---

[1]) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **77**, 371 (1878); **98**, 1434 (1889).

[2]) R. Fürth, Koll.-Zeitschr. **41**, 302 (1927).

wiedergegeben. „Das Diffusionsgefäß besteht aus einem gewöhnlichen mikroskopischen Objektträger 0, auf den ein aus zwei Teilen bestehender Hartgummirahmen *h*, von 1 mm Dicke aufgekittet ist. Auf diesen Rahmen ist parallel zum Objektträger ein Deckglas aufgekittet, so daß eine nach oben offene Kammer von 20 mm Höhe, 7 mm Breite und 1 mm Tiefe entsteht. Die Kammer ist der Länge nach durch eine Zwischenwand *Z*, die aus einem Zelluloidstreifen von 0,25 mm Stärke besteht, in zwei gleiche Hälften geteilt. Die linke Kammerhälfte ist durch einen analogen Streifen wiederum in eine obere und eine untere Hälfte unterteilt, der jedoch nicht fest ist, sondern einen beweglichen Schieber *s* bildet. Das Ende dieses war an einem Eisenstift befestigt, der genau in eine mit isoliertem Draht bewickelte Spule hineinpaßte.“ Auf Einzelheiten der Apparatur, die hauptsächlich zur sicheren Führung des Schiebers dienten, kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Spule wird unter Zwischenschaltung eines Widerstandes und eines Tasters an die Lichtleitung angeschlossen. Durch Druck auf den Taster wird der Schieber herausgezogen, so daß die beiden Hälften der linken Kammer miteinander in Verbindung gesetzt werden.

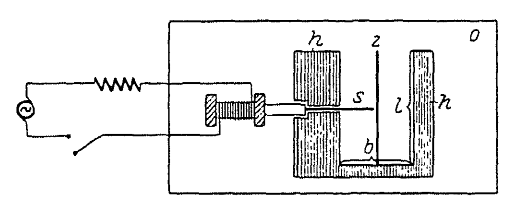


Fig. 70. Die Vorrichtung zur mikroskopischen Diffusionsmessung (nach R. Fürth).
Erklärung im Text.

„Die Messung wird nun folgendermaßen ausgeführt: Man füllt den unteren Teil der linken Kammerhälfte mit der Ausgangslösung von der Konzentration c_0, schiebt den Schieber ein, entfernt aus dem oberen Teil mit einer feinen Pipette die überstehende Lösung und füllt das reine Lösungsmittel (in der Regel Wasser) auf. Die beiden Flüssigkeiten sind dann durch den Schieber getrennt. Die rechte Kammerhälfte wird mit einer bestimmten Verdünnung der Ausgangskonzentration ν gefüllt, also z. B. mit einer Lösung von der Konzentration $c_0/_4$ oder $c_0/_8$ ($\nu = 4$, bzw. $\nu = 8$). Die ganze Anordnung wird dann in vertikaler Stellung an dem Tisch eines horizontal gestellten Mikroskops befestigt und mit schwacher Vergrößerung beobachtet. Verwendet wurde ein Mikroskop von Reichert mit 40facher Gesamtvergrößerung. Zieht man nun auf einen Tasterdruck den Schieber heraus, so setzt in der linken Kammerhälfte die Diffusion ein, und die Konzentration bzw. die Farbtiefe oberhalb *s* nimmt allmählich zu. Da nun am Boden der Kammer die Farbtiefe links größer ist als rechts und an der Spitze kleiner, so ist es klar, daß es dazwischen ein Niveau geben muß in einer Höhe x oberhalb *s*, in dem rechts und links die Helligkeit gerade gleich ist. Diese Stelle gleicher Helligkeit verschiebt sich im Laufe der Zeit von $x = 0$ zur Zeit $t = 0$ zu immer größeren x-Werten. Um nun die x bequem und genau messen zu können, wird als Okular ein Zeisssches Okular-

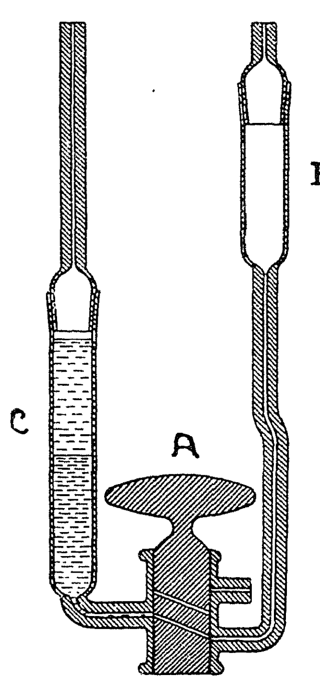
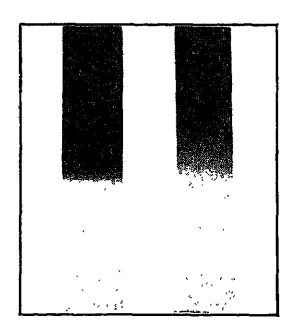


Fig. 71. Diffusionszelle nach The Svedberg.
Erklärung im Text.

schraubenmikrometer (Fig. 5 auf Seite 41) verwendet, dessen Gesichtsfeld durch eine Blende bis auf einen sehr schmalen, horizontalen Streifen ausgeblendet ist. Durch Drehen an der Mikrometerschraube des Mikrometers kann man diesen Spalt in vertikaler Richtung durch das Gesichtsfeld auf- und abbewegen. Die jeweilige Stellung des Spaltes kann an einer in das Okular gebrachte Okularskala abgelesen werden, die man durch Vergleich mit einem Objektmikrometer eichen kann. Bei der verwendeten Anordnung entsprachen 24 Skalenteile im Okular 1 mm. Die Ablesung erfolgt so, daß man bei geschlossenem Schieber zunächst den Spalt auf den Schieber ($x = 0$) einstellt, dann auf den Taster drückt und gleichzeitig eine Stoppuhr laufen läßt. Nach einiger Zeit sucht man durch Drehen an der Mikrometerschraube eine Stelle gleich heller Gesichtsfelder und liest x am Mikrometer und t an der Uhr ab. Der Vorgang wird innerhalb eines Zeitraumes von 10 bis 20 Minuten (je nach dem Dispersitätsgrad der zu untersuchenden Lösung) vier- bis sechsmal wiederholt."

6. Die photogrammetrische Lichtabsorptions- und Fluoreszenzmessung.

In neuerer Zeit hat Svedberg eine sehr einfache, genaue Methode zur Messung der freien Diffusion beschrieben[1]), die in Fig. 71 wiedergegeben ist. Mittels des Dreiwegehahns A wird zuerst die in Gefäß B erhaltene Lösung langsam unter das Lösungsmittel in Gefäß C geschichtet. Die „Diffusionszelle" befindet sich in einem Thermostaten, in welchem sie erschütterungsfrei montiert ist (Juliussche Aufhängung). Die Messung des Diffusionsvorganges geschieht durch Photographieren der Flüssigkeitssäule und photometrische Ausmessung der Aufnahmen. Bei ungefärbten Solen kann man oft bei der Beleuchtung mit Licht extremer Wellenlängen erfolgreiche Messungen anstellen; z. B. fluoreszieren manche Proteine stark unter dem Einfluß


Fig. 72. Fluorenszenzphotographie des Diffusionsvorganges einer Alaninlösung (nach The Svedberg).
Erklärung im Text.

[1]) The Svedberg, Zsigmondy-Festschrift der Koll.-Zeitschr., S. 53 (1925).

ultravioletter Strahlen; in diesen Fällen verwendet man Quarzgefäße. Es muß von Fall zu Fall untersucht werden, ob der Diffusionsvorgang deutlicher bei durchfallendem Licht oder bei seitlichem Licht photographisch erfaßt werden kann. Die photometrische Ausmessung der Platten erfolgte mittels eines selbstregistrierenden Mikrophotometers; in

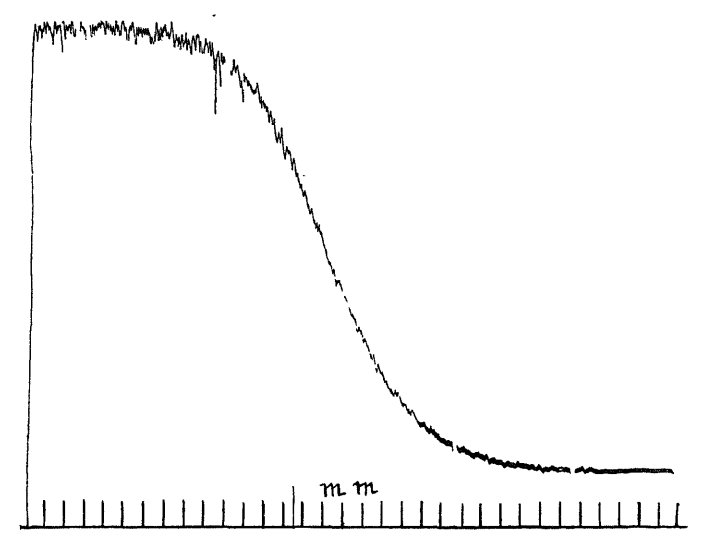


Fig. 73. Mikrophotometerkurve nach der Fluoreszenzphotographie des Diffusionsvorganges einer Alaninlösung (nach The Svedberg).

Ordinate: Photometerausschläge, entsprechend der Intensität der Schwärzungs-Intensität der Fluoreszenz.
Abszisse: Abstand von der Grenzschicht der Flüssigkeiten vor Beginn des Diffusionsvorganges.

Fig. 72 ist die Fluoreszenzphotographie einer Alaninlösung gleich nach der Schichtung (I) und 28 Stunden später (II) wiedergegeben; in Fig. 73 die zu Fig. 75 II gehörende Mikrophotometerkurve, die genau dem Diffusionsvorgang entsprechen soll. Da die Methode nicht umständlich ist, wird sie noch viele Anwendungen finden können; das subjektive Moment ist bei ihr fast vollständig ausgeschaltet.

7. Die Indikatorenmethode.

Als nächste der kontinuierlichen Methoden ist die von Cohen (l. c.) Indikatorenmethode benannte Versuchsanordnung Stefans zu nennen[1]). Die Methode ist bei Diffusionsmessungen von Säuren und Basen zu verwenden und besteht darin, daß die Diffusion einer Lauge, die unter eine sauer reagierende, mit Indikator versetzte Lösung vorsichtig unterschichtet

[1]) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **98**, II, 616 (1889).

war, am Farbumschlag des Indikators verfolgt wird. Die Diffusion fand in 12 cm langen Glasröhren von 7 cm innerer Weite statt.

Über die dieser Methode anhaftenden Fehler siehe § 17 Abschnitt 3 (S. 240).

8. Die Polarisationsmessung.

Die erste der zu erwähnenden kontinuierlichen Methoden wurde von Voit[1]) angegeben. Sie ist dann anwendbar, wenn die Lösungen des diffundierenden Stoffes die Polarisationsebene drehen. Voit untersuchte die Diffusion von Zuckerlösungen. Seine Apparatur bestand in einer planparallelen Küvette, in die das Dispersionsmittel, Wasser, eingefüllt wurde, unter das die Zuckerlösung unter besonderen Vorsichtsmaßregeln geschichtet wurde. An den Schlitten eines Staudingerschen Kathetometers war ein Polarisationsapparat, nämlich ein Sacharimeter nach Dubosque und Soleil, angeschraubt, mit Hilfe dessen die Drehung der Polarisationsebene in verschiedenen, an der Skala des Kathetometers abzulesenden Höhen bestimmt werden konnte. Die Methode liefert ziemlich genaue Werte des Diffusionskoeffizienten. Ihr hauptsächlicher Nachteil liegt in der Beschränkung der Anwendung auf die wenigen Substanzen, deren Konzentration mit dem Polarisationsapparat gemessen werden kann. Eine ähnliche Apparatur verwendete — unabhängig von Voit — Hoppe-Seiler[2]); doch sind dessen Ergebnisse nicht dispersoidanalytisch verwertbar.

Sehr ausführlich wurde diese Meßart von Dojes[3]) theoretisch untersucht. Während aber Voit, Hoppe-Seiler und andere durch Anbringen des Polarisationsapparates an einen Kathetometer einen Apparat schufen, dessen Handhabung die Messung in verschiedenen Höhen des Diffusionszylinders gestattet und der in theoretisch einwandfreier Weise arbeitet, ordnete Dojes seine Apparatur so an, daß sie als eine Verbindung der obenerwähnten (S. 207) Meßarten von Beilstein, Simmler und Wild u. a. mit der Polarisationsmessung gelten kann. In einen Zylinder, der mit Wasser gefüllt war, stellte er einen engeren Zylinder, der die Lösung enthielt, deren Diffusion ermittelt werden sollte. Der Zylinder war 1 cm niedriger als der Wasserstand im äußeren Gefäß. Wenn man die Deckplatte vom inneren Zylinder abnahm, begann die, wie oben erwähnt, von ganz unkontrollierbaren Strömungen begleitete Diffusion. Durch einen vertikal von unten nach oben durch das innere Gefäß gehenden Lichtstrahl, dessen Polarisationsverhältnisse gemessen werden sollten, wurde die Konzentration der Lösung im inneren Zylinder fortlaufend bestimmt, anscheinend, ohne daß die 1 cm dicke Schicht über dem inneren Gefäß, die von angeblich reinem Dispersionsmittel gebildet wird, berücksichtigt wurde. Diese

---

[1]) E. Voit, Ann. d. Phys. (2) 130, 227, 393 (1867).
[2]) F. Hoppe-Seiler, Med.-chem. Untersuchungen (Berlin 1866).
[3]) P. H. Dojes, Diss. (Leiden 1887).

„Weiterentwicklung" der Voitschen Meßart stellt also einen gewaltigen Rückschritt in eine theoretisch durchaus unbrauchbare Methode dar.

9. Die Methode der gekrümmten Lichtstrahlen.

Als erster benutzte Johannisdanz[1]) eine Methode Kundes[2]), die auf der Beobachtung des Verlaufes eines Lichtstrahles in einer Flüssigkeit beruht zur quantitativen Messung der Diffusion. Voraussetzung für die Anwendung der Methode ist, daß durch das Vordringen der Teilchen, deren Diffusion gemessen werden soll, der Brechungsexponent des reinen Dispersionsmittels eine Änderung erfährt. Kunde und Johannisdanz benutzten die Versuchsanordnung Beilsteins, nach der die Diffusion aus einem kleineren, die Lösung enthaltenden Gefäß in ein größeres erfolgt, das reines Dispersionsmittel enthält. Hinter der Apparatur wird ein schwarzer Faden vertikal ausgespannt; da alle Gefäßwände aus planen Glasplatten bestehen, erscheint der Faden in Wasser gerade, jedoch gebrochen an der Stelle einer Konzentrationsänderung. Im Laufe des Versuches ändert sich scheinbar die Lage des Fadens; er bildet eine Kurve, aus der der Diffusionskoeffizient errechnet werden kann. In gewisser Hinsicht hatten schon Simmler und Wild[3]) ähnliche Versuchsanordnungen benutzt, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

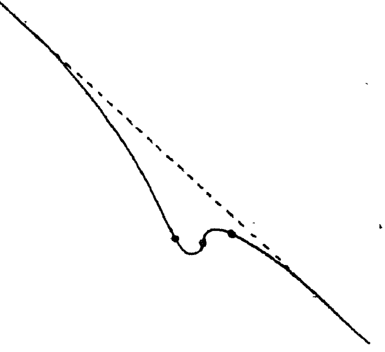


Fig. 74. Die Methode des Schnurbildes (nach O. Wiener).

Der schräg ausgespannte Faden, der eine weiße Perle trägt, erscheint dann in der angezeigten Form, wenn die Diffusionsgrenze in die Höhe der Perle fortgeschritten ist.

Die Methode des abgelenkten Fadenbildes entwickelte dann Wiener[4]) weiter, der den Faden hinter einer planparallelen Küvette ausspannte, in der er unter das reine Dispersionsmittel die Lösung des zu untersuchenden Stoffes schichtete. Der Faden trug in seiner Mitte eine weiße Perle; er wurde unter 45° gegen die Horizontale geneigt ausgespannt. Der Faden erscheint dann, wenn die Diffusionsgrenze bis zur Höhe der Perle fortgeschritten ist, verzerrt, und die Perle selbst erscheint dreimal, wie in Fig. 74 angegeben ist. Aus dem Verlauf des Fadenbildes und der Lage der Perle läßt sich der Diffusionskoeffizient errechnen; weitere Einzelheiten sind im Original

[1]) A. Johannisdanz, Ann. d. Phys. (2) **2**, 24 (1877).
[2]) Kunde, zitiert nach Johannisdanz.
[3]) Th. Simmler und Wild, Ann. d. Phys. (2) **100**, 217 (1856).
[4]) O. Wiener, Ann. d. Phys. (3) **49**, 105 (1893).

einzusehen. Sehr genau durchgerechnete Zahlenbeispiele finden sich bei Thovert[1]), der die Fadenmethode quantitativ ausbaute.

Wie Stefan zeigte[2]), stimmen die mit ähnlichen Methoden erhaltenen Diffusionswerte von Hoppe-Seiler, Voit, Simmler und Wild, Johannisdanz weder untereinander noch mit der Theorie Ficks[3]) überein. Er stellte eine ausgedehnte Untersuchung über die optischen Beobachtungsmethoden an und kam zu dem Ergebnis, daß die Annahme, daß ein horizontaler Lichtstrahl, welcher auf eine von einer vertikalen Wand begrenzten Flüssigkeit fällt, sich in dieser auch dann noch in horizontaler Richtung fortpflanzt, wenn sich die Flüssigkeit im Zustand der Diffusion, also im Zustand einer von unten nach oben kontinuierlich abnehmenden Dichte, befindet — daß diese Annahme, die die Grundlage der optischen Methoden der Diffusionsbeobachtung bildet, unrichtig ist. In richtiger Weise erkannte er, „daß das parallelepipedische Gefäß mit den zwei ineinander diffundierenden Flüssigkeiten wie ein Prisma sich verhält, dessen brechende Kante an der oberen Seite des Gefäßes sich befindet, und zugleich wirkt jede der zwei Hälften des Gefäßes wie eine Zylinderlinse. Daß dieses Verhalten der Flüssigkeit in der von unten nach oben abnehmenden und zugleich ungleichförmig abnehmenden Dichte seinen Grund hat, ist leicht einzusehen. Daß die Prismenwirkung in der Mitte des Gefäßes eine stärkere ist als in den oberen und unteren Teilen, kann man sich dadurch überzeugen, daß man vor das Gefäß Schirme bringt, welche dem Lichte nur durch enger begrenzte Teile des Gefäßes den Durchgang gestatten". Diese Fehler werden geradezu als Meßart benutzt von Wiener[4]), dessen zweite Versuchsanordnung folgendermaßen konstruiert war.

„Ein unter 45° gegen die Horizontale geneigter Spalt (*Sp* in Fig. 75) empfängt das parallel gemachte Licht einer elektrischen Lampe und läßt durch eine Konvexlinse (*C*) von etwa 17 cm Brennweite sein Bild auf einem 5—7 m entfernten Schirm (*Sm*) entstehen. Schaltet man nun in einiger Entfernung vor diesem ein Diffusionsgefäß (*Dg*) von 1—2,5 cm innerer Dicke ein, so daß dessen größte Seitenfläche von 10 cm im Quadrat sich nahe senkrecht den einfallenden Lichtstrahlen entgegenstellt, so wurde das Spaltbild zu einer Kurve verzerrt, welche Diffusionskurve heißen möge. Dieselbe besitzt an den Stellen größter Ablenkung bei Anwendung weißen Lichtes deutliche Dispersion, welche durch ein vor den Spalt gestelltes rotes Glas genügend aufgehoben werden kann.

Oben und unten, wo sich die übereinander geschichteten Flüssigkeiten noch unvermischt erhalten haben, erfahren die Lichtstrahlen keine Ablenkung. Im Diffusionsgebiet aber werden sie, wie oben gezeigt, umgebogen und müssen daher eine Ablenkung erfahren."

---

[1]) J. Thovert, Ann. d. Chim. et de Phys. (9) **2**, 369 (1914).
[2]) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **78**, II, 957 (1878).
[3]) R. Fick, Ann. d. Phys. (2) **94**, 59 (1855).
[4]) O. Wiener, Ann. d. Phys. (3) **49**, 105 (1899).

Die Auswertung der Kurve wird durch die Formel $z = a\,\delta\, n'$ ermöglicht; „das heißt der Schnittpunkt eines horizontalen Lichtstrahls mit einem ihm senkrecht entgegengestellten Schirm erfährt durch ein in den Weg gesetztes Diffusionsgefäß mit zum Schirm parallelen Wänden eine Senkung (z), welche gleich dem Produkt ist aus dem vertikalen Gefälle des Brechungsexponenten (n') an der durchstrahlten Stelle, der Dicke des Diffusionsgefäßes (δ) und dem optischen Abstand (a) des Schirmes von der Mitte des Diffusionsgefäßes". Wenn man nun den Brechungsexponenten der Suspension kennt (und dieser läßt sich leicht ermitteln), so kann man die Teilchengröße der dispersen Phase deshalb berechnen, weil die vertikalen Abstände der Punkte der Diffusionskurve von dem unabgelenkten Spaltbild durch ein Konzentrationsgefälle in den zugehörigen Punkten des Diffusionsgefäßes

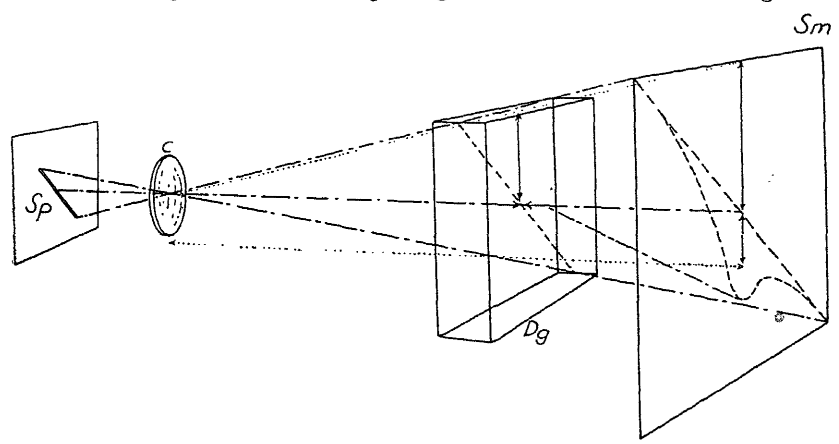


Fig. 75. Die zweite Meßart der Diffusion nach O. Wiener.
Erklärung im Text.

proportional sind. Wegen einer hierbei möglichen — jedoch in den meisten Fällen zu vernachlässigenden — Korrektion sei auf das Original verwiesen. Weiter läßt sich der Diffusionskoeffizient aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Kurve ändert, berechnen.

Etwas abweichend von dieser Methode ist die Meßart Thoverts[1]). Die der Lichtquelle zugewandte Seite der Küvette war von außen versilbert, und in diese Versilberung waren feine horizontale Linien im Abstand von 1 mm eingeritzt. Mit Hilfe eines Kathetometers wurden nun in einiger Entfernung von der Küvette die Interferenzstreifen beobachtet bzw. photographiert. Betreffs der rechnerischen Auswertung der Bilder muß auf das Original verwiesen werden.

Eine Weiterentwicklung der Wienerschen Apparatur wurde von Heimbrodt[2]) beschrieben. Von einer Seite wurde durch einen engen Spalt

[1]) J. Thovert, Ann. d. Chim. et de Phys. (7) **26**, II, 366 (1902).
[2]) Fr. Heimbrodt, Diss. (Leipzig 1903); Ann. d. Phys. (4) **13**, 1028 (1904).

ein Lichtbündel in eine planparallele Glasküvette geschickt, dessen Lage nach Passieren der Flüssigkeit auf der anderen Seite mittels eines Fernrohr-Kathetometers mit Fadenkreuz bestimmt wurde. Der Diffusionskoeffizient $\mathfrak{D}$ errechnet sich nach der Formel

$$\mathfrak{D} = \frac{(n_2 - n_1)^2 a^2 \delta^2}{4\pi t} \cdot \frac{1}{z^2},$$

worin n_2 und n_1 die Brechungsexponenten der Dispersion beziehungsweise des Dispersionsmittels, z die maximale Ablenkung der Diffusionskurve, a den optischen Abstand Trogmitte—Fadenkreuz, δ die Dicke der Flüssigkeitsschicht in der Küvette und t die seit Beginn der Diffusion verflossene Zeit bezeichnet. Da man die Zeit t nicht kennt, muß man aus zwei Einzelbeobachtungen den Wert für $\mathfrak{D}$ errechnen.

10. Die elektrometrischen Potentialmessungen.

Eine andere Reihe von Untersuchern benutzte die Messung des Elektropotentiales zur quantitativen Erfassung der Diffusion. Als erster benutzte Weber[1]) diese Meßart. Er verfuhr zunächst so, daß er am Boden eines Glaszylinders von 11 cm lichter Weite eine Zinkplatte befestigte, auf diese eine konzentrierte Zinksulfatlösung, auf diese wieder, unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln, eine verdünntere Zinksulfatlösung schichtete, die nach oben eine zweite Zinkplatte berührte. Nach seinen ausführlichen theoretischen Darlegungen läßt sich der Diffusionskoeffizient $\mathfrak{D}$ errechnen nach der Formel

$$\mathfrak{D} = \alpha \cdot \frac{L^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\Delta t},$$

worin α eine Konstante, L der Abstand zwischen beiden Elektroden, Δt die Differenz zwischen 2 Ablesungszeiten, also $\Delta t = t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$ usw. ist. Der konstante Wert α ist gleich $\log\left(\frac{\lambda_i}{\lambda_i + 1}\right)$, worin λ_i gleich der Differenz der zu den Zeiten t_0, t_1, t_2 usw. zur Kompensation der den Konzentrationen der Grenzschichten entsprechenden elektromotorischen Kräfte eingeschalteten Meßdrahtlängen $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ usw. ist, also $\lambda_i = \lambda_1 - \lambda_0 = \lambda_2 - \lambda_1 =$ usw. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß das Diffusionsgefäß an einem temperaturkonstanten Ort stehen kann, der während des Versuches nicht betreten werden braucht. Über die Empfindlichkeit der Methode sagt Weber: „Erlitt durch die Diffusion die untere Grenzschicht einen Salzverlust von $\frac{1}{120}$ mg

[1]) H. F. Weber, Ann. d. Phys. (3) 7, 469, 536 (1879).

pro Kubikzentimeter und die obere Grenzschicht gleichzeitig einen Salzgewinn von demselben Betrage, so konnte diese Diffusionswirkung eben noch deutlich wahrgenommen werden." — Da diese Meßart eine erhebliche Versuchsdauer beansprucht, ersann Weber eine zweite Methode, die jedoch eine dispersoidanalytische Verwendung kaum finden dürfte. Zwischen eng beieinander stehenden Platten brachte er eine ziemlich konzentrierte Lösung und schickte einen Strom hindurch. Dadurch schuf er ein bekanntes Konzentrationsgefälle, das sich nach Ausschalten des Stromes durch Diffusion auszugleichen sucht, wobei dieser Vorgang wiederum elektrometrisch gemessen wird; aus den Messungen läßt sich ebenfalls der Diffusionskoeffizient berechnen.

Weber hat diese Methode nur auf die Diffusion von Zinksulfat angewandt; Seitz[1]) versuchte mit gutem Erfolg, auch andere Salze mit ihr zu messen. Die Schichtdicke L beträgt 0,5 mm; deshalb kann die Messung in einer Stunde beendet sein. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich als

$$\mathfrak{D} = \frac{L^2 \ln\frac{s}{s_1}}{\pi^2 (t_1 - t)},$$

worin s und s_1 die Galvanometeranschläge zur Zeit t und t_1 bedeuten.

Eine ähnliche Methode verwandte Procopiu[2]). Seine Apparatur ist in Fig. 76 wiedergegeben. Ähnlich wie bei der Apparatur Öholms (s. S. 202), erleichtert eine Quecksilberschicht am Boden des Diffusionsgefäßes das Einfüllen ohne Vermischung. Die Einführung einer dritten Elektrode ermöglicht eine besondere Vereinfachung der Rechnungsweise. Nähere Einzelheiten sind aus dem Original zu entnehmen.

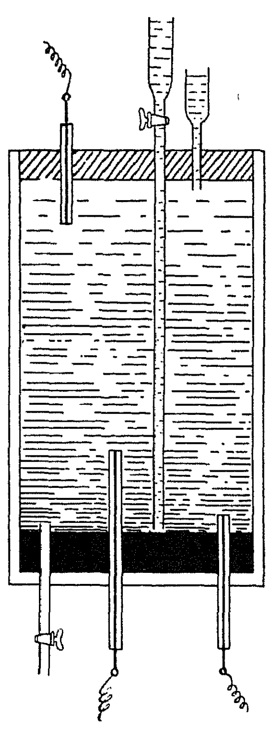


Fig. 76.
Der Diffusionsapparat St. Procopius.
Erklärung im Text.

11. Die Dichtebestimmung.

Eine andere Art der physikalischen Diffusionsmessung wurde von Clack[3]) beschrieben. Sie beruht auf der Messung des Gewichts eines offenen, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes, das in das reine Dispersionsmittel gehängt ist. Wenn aus dem Gefäß die dispersen Teilchen in das umgebende Wasser diffundieren, wird das Gefäß leichter; diese Gewichts-

[1]) W. Seitz, Ann. d. Phys. (3) **64**, 759 (1898).
[2]) St. Procopiu, Ann. d. Chim. et de Phys. (9) **9**, 109 (1918).
[3]) B. W. Clack, Philos. Magaz. (6) **16**, 863 (1908).

abnahme wird zum Teil automatisch registriert. Der Diffusionskoeffizient errechnet sich nach der Formel

$$\mathfrak{D} = \frac{Li}{N\left(1 - \frac{N\delta}{2}[1 - bN]\right) \cdot (1 - \delta[1 - bN])},$$

worin L die Weite des Diffusionsgefäßhalses, i der abgelesene Gewichtsverlust pro Sek., N die Konzentration des Systems im Diffusionsgefäß am Anfang des Versuches, S die Volumenzunahme bei der Auflösung von 1 g Salz in einer Lösung der gegebenen Konzentration und $(1 - bN)$ die Dichte minus Konzentration des Systems im Diffusionsgefäß vor dem Versuch ist.

Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit denen anderer Methoden überein.

12. Die Fehlerquellen der einzelnen Methoden.

Es ist natürlich außerordentlich wichtig, sich über die Fehlerquellen der einzelnen Methoden klar zu werden. Eine kritische Zusammenstellung darüber veröffentlichten Cohen und Bruins[1]). Die Abweichungen von den mathematischen Voraussetzungen der Diffusionsformel können die Konzentration, die Begrenzung des Diffusionsgefäßes, die Anfangsbedingungen und die Grenzbedingungen betreffen; sie seien in Anlehnung an die Cohensche Arbeit im folgenden einzeln besprochen.

a) Die Konzentration. „Da bei der Integration der Diffusionsgleichung der Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration nicht Rechnung getragen ist, ist es notwendig, das Konzentrationsintervall, welches während der Messung auftritt, so klein zu halten, daß $\mathfrak{D}$ innerhalb desselben tatsächlich als konstant zu betrachten ist. Da in den meisten Fällen die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit in dem reinen Lösungsmittel der Zweck der Messung ist, handelt es sich also darum, die betreffende Substanz aus sehr verdünnter Lösung diffundieren zu lassen. Geschieht dies nicht, so kommt dem berechneten „Diffusionskoeffizienten" eine einfache physikalische Bedeutung nicht zu. Außerdem aber tritt beim Verdünnen von konzentrierten Lösungen meist eine Volumänderung ein, die ebenfalls einen Fehler hervorruft.

„Bei fast allen bisher in der Literatur beschriebenen Messungen, nach welcher Methode dieselben auch ausgeführt wurden, kamen mehr oder weniger konzentrierte Lösungen zur Verwendung. In den sorgfältigsten Untersuchungen wurde dann zwar durch Extrapolieren die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung berechnet, aber der so ermittelte Wert ist dennoch sehr unsicher wegen des großen Intervalls, über welches sich die Extrapolation erstreckte. Nahezu sämtliche Abzapfmethoden sind an die Verwendung konzentrierter Lösungen gebunden. Hierzu gehören in erster Linie die, bei welchen gesättigte Lösungen benutzt wurden (die

[1]) E. Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chem. **103**, 353 (1922).

von Stefan und von Fick), es sei denn, daß man sich auf sehr wenig lösliche Stoffe beschränkt.

„Auch die elektrischen Methoden, welche auf der Messung des Potentialunterschiedes zwischen einer Metallelektrode und einer Elektrolytlösung fußen, haben diesen Nachteil. Es ist ja in den meisten Fällen nicht möglich, in sehr verdünnter Lösung eine befriedigende reproduzierbare EMK zu erhalten. Und gerade hiervon hängt die Brauchbarkeit der Methode ab, da geringe Änderungen der EMK bereits zu großen Änderungen des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen an beiden Elektroden führen würden. Weber benutzte dementsprechend Lösungen, deren Konzentrationen zwischen 21% und 32% wechselten. Bei dem Verfahren nach Procopiu muß die untere Schicht auch sehr konzentriert sein zur Vermeidung eines flachen Minimums. Auch die Gravitationsmethode läßt sich nur bei relativ bedeutenden Dichteänderungen, somit bei hohen Anfangskonzentrationen ausführen.

„Die Gefäß-Verschiebe-Methoden erfordern Lösungen von hoher Konzentration, falls die Analysenmethode, welche zur Feststellung der Konzentration des diffundierenden Stoffes benutzt wird, nicht sehr genau ist. Dieser Nachteil wird besonders fühlbar bei der Untersuchung der Diffusion in organischen Flüssigkeiten, da man dort gewöhnlich auf die refraktometrische Analyse angewiesen ist. Öholm[1]) z. B. benutzte selbst Lösungen von 25%, Dummer[2]) solche von 10—20%.

„Nur die optischen Methoden bieten diese Schwierigkeit nicht. Thovert z. B. benutzte bei seinen Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln Lösungen von höchstens 2%; Heimbrodt dagegen verwendete auch solche von etwa 9%. Bei den optischen Methoden ist die erforderliche Konzentrationsdifferenz größer, je nachdem die Länge des Diffusionsgefäßes sowie der Einfluß des gelösten Stoffes auf den Brechungsindex des Lösungsmittels geringer ist. Die Länge des Gefäßes (d. h. der Weg, den das Licht in der Flüssigkeit durchsetzt) läßt sich indes nicht beliebig vergrößern, weil die Abweichungen von den bei der Berechnung eingeführten Näherungen bald so bedeutend werden, daß hierdurch ein großer, und zwar systematischer Fehler entstehen würde[3])."

b) Die Begrenzung des Diffusionsgefäßes. Bei den Verfahren mit begrenzter Diffusionsschicht muß die obere und untere Grenzfläche flach sein, während der Durchschnitt des Diffusionszylinders überall der gleiche sein muß. Es ist selbstverständlich, daß freie Flüssigkeitsoberflächen infolge kapillarer Wirkungen niemals völlig flach sind, speziell gilt dies beim Wasser. Der hierdurch verursachte Fehler im Resultat der Messungen ist umgekehrt proportional der Länge und dem Durchschnitt des Zylinders.

---

[1]) W. Öholm, Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 26 (1913).
[2]) E. Dummer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 31 (1918).
[3]) Vgl. hierüber J. Thovert, Ann. d. Phys. (4) **42**, 395 (1914).

Öholm[1]), Procopiu u. a. benutzten außerdem als untere Fläche eine solche aus Quecksilber und beobachteten dementsprechend einen merklichen Einfluß der Krümmung derselben auf die Höhe der unteren Diffusionsschicht, welche indes nicht in Rechnung gezogen wurde. Die zylindrische bzw. prismatische Form des Gefäßes muß vor dem Gebrauch kontrolliert werden, da Glasröhren fast niemals an allen Stellen denselben Durchschnitt haben.

c) Anfangsbedingungen. „In vielen Fällen muß beim Anfang der Diffusion eine scharfe Trennungsfläche zwischen beiden Flüssigkeiten bestehen. Diese Anfangsbedingungen spielen bei Messungen im stationären Zustand keine Rolle; bei dem Thovertschen Verfahren ist eine evtl. vorhandene Abweichung nicht von Bedeutung, falls erst dann mit den Messungen begonnen wird, wenn die Diffusion bereits längere Zeit vor sich gegangen ist[2]).

„Bei anderen Methoden aber ist beim Aufeinanderbringen der beiden Schichten stets die peinlichste Sorgfalt zu beachten; speziell wenn die Differenz zwischen den Dichten der Schichten eine sehr geringe ist, ist die Chance, daß eine Vermischung eintritt, groß. Dies ist auch der Grund für die bereits genannte Tatsache, daß man so häufig stark konzentrierte Lösungen verwendet hat.

„Am besten läßt sich diese Schwierigkeit überwinden bei dem von Schumeister benutzten Verfahren sowie bei der Methode von v. Wogau. Hier läßt sich das Übereinanderbringen der Flüssigkeiten in kurzer Zeit und dennoch sehr gleichmäßig, z. B. durch Verwenden einer feinen Schraube, bewerkstelligen. Zwar läßt sich das Vermischen niemals völlig vermeiden, aber bei nicht zu großer relativer Geschwindigkeit wird es wahrscheinlich gering sein.

„Wird das Füllen mittels einer Pipette ausgeführt wie bei den Apparaten von Thovert, Scheffer, Arrhenius, Öholm, so dauert es ziemlich lange (20—120 Minuten), und es tritt infolge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Wand ein Vermischen der Flüssigkeiten ein. Arrhenius sowie auch Thovert entfernen außerdem die Pipette nach dem Füllen. Die Größe der scheinbaren Beschleunigung der Diffusion, die durch das Vermischen erzeugt wird, ist von Heimbrodt sowie von Thovert in einigen Messungen ermittelt. Sie fanden, daß der Anfangszeitpunkt der Diffusion hierdurch scheinbar verfrüht wird, und zwar, abhängig von der Füllgeschwindigkeit, mit einem Betrage, der zwischen einem Teil einer Minute und 15 Minuten liegt. Bei kurzen Diffusionszeiten kann hier somit ein bedeutender Fehler entstehen.

„Einer der großen Vorteile der zweiten Methode von Weber ist gerade, daß hier dieser Übelstand nicht vorliegt. Demgegenüber steht aber, daß

[1]) L. W. Öholm, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 313 (1905).
[2]) J. Thovert, Ann. d. Chim. et de Phys. (7) **26**, 373 (1902).

es sehr zweifelhaft ist, ob die berechnete Anfangsverteilung tatsächlich erhalten wird, da der Abhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration nicht Rechnung getragen ist. Außerdem kann infolge der Stromwärme Konvektion eintreten."

d) Grenzbedingungen. „Eine Besprechung der Grenzbedingung, daß durch die obere und untere Grenzfläche der gelöste Stoff nicht diffundiert, ist überflüssig. Bei der ersten Grahamschen Methode gilt an der oberen Fläche die Grenzbedingung $c = 0$. Dieser kann niemals Genüge geleistet werden, da die diffundierende Substanz in der Mitte nach den Rändern abfließen muß; dieselbe wird somit über die flache Grenzfläche hinaus diffundieren, so daß dieselbe tatsächlich gekrümmt ist. Man kann diesem Übelstande teilweise vorbeugen, indem man einen langsamen Flüssigkeitsstrom über den oberen Rand leitet. Dadurch wird indes die Chance größer, daß Konvektion eintritt. Das nämliche gilt für alle Methoden, bei denen die Messungen im stationären Zustande ausgeführt werden. Dort liegt außerdem dieselbe Schwierigkeit für die untere Grenzfläche $c = c_0$ vor, die praktisch stets eine gekrümmte Oberfläche sein wird, da die durch den Zylinder fortdiffundierende Substanz nicht schnell genug nachgeliefert wird" (nach Cohen).

§ 16. Die Gallertdiffusion.

1. Allgemeines.

Die im § 15 unter dem Grahamschen Begriff der „Jar-Diffusion" zusammengefaßten Methoden der „freien Diffusion" (Auerbach) haben einen gemeinsamen großen Nachteil, nämlich die Empfindlichkeit gegen Erschütterungen, sowie besonders den schwer zu vermeidenden Nachteil der Konvektion schon bei verhältnismäßig geringen Temperaturänderungen. Aus diesem Grunde ist man frühzeitig dazu übergegangen, den gelösten Stoff in verdünnte Gallerten eindiffundieren zu lassen, und bereits Graham (l. c.) hatte festgestellt, daß Kochsalz mit derselben Geschwindigkeit in verdünnten Agargallerten diffundiert wie in reinem Wasser. Dieselbe Erfahrung für die Diffusion von Kaliumchromat in Gelatine und Wasser machte 20 Jahre später de Vries[1]). — Die erste größere systematische Untersuchung über die Möglichkeit einer Beeinflussung der Diffusion durch die Gallerte stellte Voigtländer[2]) an. Er kam auch zu dem Ergebnis, daß in verdünnten Agargallerten die Diffusionsgeschwindigkeit dieselbe ist wie in reinem Wasser.

Eine vergleichende Prüfung der Diffusion von Farbstoffen gegen Wasser und Gelatine-Gel unternahmen Herzog und Polotzky[3]); die

[1]) H. de Vries, Maandblad voor Natuurwetensch. 9, 118 (1886); Fittica, Jahresber. d. Chem. 1, 144 (1884).
[2]) F. Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 316 (1889).
[3]) R. O. Herzog und A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 449 (1914).

Autoren fanden, daß bei dem Vergleich zwischen den Diffusionskoeffizienten in Wasser und Gelatine die Werte regellosen Schwankungen unterworfen sind, wie die Tabelle 44 zeigt, aus der hervorgeht, daß das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten zwischen 2 und 10 schwankt.

Tabelle 44.
Diffusionskoeffizienten bei der freien und der Gallertdiffusion (nach R. O. Herzog und A. Polotzky).

$\mathfrak{D}$ in Wasser	$\mathfrak{D}$ in Gelatine
0,42	0,07
0,40	0,13
0,33	0,033
0,28	0,085
0,28	0,06
0,18	0,095

„Ohne Zweifel tritt die Gelatine mit den verschiedenen Farbstoffen in sehr verschiedener Weise in Wechselbeziehung; es entstehen Komplexe zwischen beiden Stoffen, sog. Adsorptionsverbindungen, und somit eine nicht zu übersehende Vergrößerung der Teilchen. Immerhin gilt im allgemeinen die Regel, daß größere Teilchen relativ mehr gehemmt werden als kleinere. Jedenfalls zeigt das Vorliegende, daß man bei hochmolekularen Verbindungen keine allgemeinen Schlüsse aus Diffusionsversuchen in Gallerten ziehen darf."

Das ablehnende Urteil gegenüber der Gallertdiffusion ist zum Teil wenigstens dadurch zu erklären, daß bei den Versuchen ziemlich konzentrierte Gallerten von 5, 10 und 15% Gelatine verwendet wurden. Es ist seltsam, daß die Autoren bei diesen systematischen Versuchen nicht verdünntere Gallerten angewandt haben. — In neuerer Zeit haben sich Fürth, Bauer und Piesch[1]) mit diesen Fragen beschäftigt. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß die Gallertdiffusion ausgezeichnete Werte liefert, wenn gewisse Voraussetzungen erfüllt werden, die unten zu erörtern sind. Die Übereinstimmungen mit den Werten der freien Diffusion ist gut.

Eine ausführliche kritische Zusammenfassung der Untersuchungen über das Verhältnis von Gallertdiffusion zur freien Diffusion findet sich bei Liesegang[2]).

2. Die Gallerten.

Gelatine. Bei den meisten diffusiometrischen Untersuchungen der neueren Zeit wird Gelatine als Gallerte verwendet. Für qualitative Versuche genügt die gewöhnliche Handelsgelatine. So lautet die Vorschrift Wo. Ost-

[1]) O. Fürth, H. Bauer und Hansi Piesch, Biochem. Zeitschr. **100**, 29 (1919).

[2]) R. E. Liesegang, Abderhaldens Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, III. Abt., Teil 2, Liefg. 7.

walds für einen Praktikumsversuch[1]): „Man wiegt z. B. 4—6 g Gelatineblatt (noch günstiger sind Gelatineschnitzel, wie sie für photographische Zwecke geliefert werden, oder Gelatinepulver) und weicht die Gelatine in destilliertem kalten Wasser ein; wünscht man sehr reine Lösungen herzustellen, so muß man das Wasser öfters wechseln. Sodann wiegt man ein Becherglas ab und erhitzt in ihm ca. 150 ccm Wasser bis zum Sieden. Hierauf entfernt man den Brenner und bringt die angequollene Gelatine (ohne Waschwasser) hinein. Bei stetigem Umrühren mit dem Glasstab löst sich die gequollene Gelatine in wenigen Minuten. Es wird auf diese Weise das schädliche längere Erhitzen auf höhere Temperaturen, das Ankleben der Gelatine an die Gefäßwand usw. vermieden. Nach dem Auflösen und Abkühlen bringt man das Becherglas wieder auf die Tarierwage und füllt auf 200 g + Bechergewicht auf." — Andere Autoren benutzen zu quantitativen Versuchen besondere Gelatinesorten. Traube und Shikata[2]) benutzten „Gelatine, Kahlbaum Golddruck"; „durch 24stündiges Dialysieren mit destilliertem Wasser wurde dieselbe gereinigt, sie enthielt alsdann nur noch minimale Mengen von Chlor". Obgleich die Reinheit der Gelatine bei Präzisionsmessungen offenbar eine große Rolle spielt, geben andere Autoren, wie Herzog und Polotzky[3]) oder Fürth, Bauer und Piesch[4]), nur an, daß sie reinste bzw. reine Gelatine verwandt haben. Auerbach[5]) verwendet „eine mittelharte Handelsgelatine für Reproduktionszwecke". Die meisten Sorten der gewöhnlichen Handelsgelatine reagieren stark sauer; von dem Bleichvorgang bei der Herstellung her ist in ihnen schweflige Säure enthalten. Dies muß man beachten, da diese Verunreinigungen mit den diffundierenden Stoffen in Reaktion treten können. Manche Autoren neutralisieren die Gelatine vor dem Gebrauch [z. B. Schulemann[6]) mit Soda], doch muß man sich darüber klar sein, daß auch die hierbei entstehenden Neutralsalze nicht ohne Wirkung sowohl auf den Quellungsgrad der Gelatine (s. S. 227) als auch eventuell auf die eindiffundierenden Stoffe sind.

Eine ausführliche Angabe der Reinigung zu diffusiometrischen Zwecken stammt von Liesegang[7]): „Die Gelatine muß meist vorher von ihren löslichen Verunreinigungen befreit werden. Auch in den besten Handelspräparaten sind solche vorhanden. Dazu werden die Folien wiederholt mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Außer den Chloriden wird hierdurch auch die stets vorhandene Säure entfernt. Mehrfach ist die Abstumpfung

---

[1]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 19, 34 (Dresden 1920),
[2]) J. Traube und M. Shikata, Koll.-Zeitschr. **32**, 313 (1923).
[3]) R. O. Herzog und A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 449 (1914).
[4]) O. Fürth, H. Bauer und H. Piesch, Biochem. Zeitschr. **100**, 38 (1919).
[5]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **35**, 209 (1924).
[6]) W. Schulemann, Biochem. Zeitschr. **80**, 1 (1916).
[7]) R. E. Liesegang, Abderhaldens Handb. der biol. Arbeitsmethode, 7. Lief.

der letzteren durch Zugabe einer Spur Ammoniak vorgeschlagen worden. Selbstverständlich ist die Auslaugung ein viel zweckmäßigeres Verfahren.

„Bei Verwendung der besten Gelatine ‚für photographische Zwecke' ist eine Beseitigung von festen Verunreinigungen unnötig. Sonst gibt man eine kleine Menge Hühnereiweiß zu der gelösten Gelatine. Bei kurzem Aufkochen umhüllen sich die festen Partikel mit koaguliertem Eiweiß. Nach ihrem Zubodensinken kann die ganz klare Gelatinelösung abgezogen werden.

„Ein derartiges Aufkochen ist jedoch in der Regel zu vermeiden. Die hydrolytische Spaltung der Gelatine wird auch durch langes Warmhalten der Lösung vermehrt. Dadurch nimmt ihr Erstarrungsvermögen ab. Ein erwünschter Gehalt an Abbauprodukten wird besser durch Zusatz von Gelatose zu unzersetzter Gelatinelösung herbeigeführt.

„Formaldehyddämpfe in der Atmosphäre des Raumes würden unverpackt aufbewahrte Gelatinefolien durch Gerbung unlöslich machen.

„Die gequollene Gelatine wird mit dem nötigen Wasserzusatz durch Erwärmen auf etwa 40° zur Auflösung gebracht."

Wie erwähnt, verwendete Graham[1]) als Gallerte Agar. Voigtländer[2]) veröffentlichte eine genaue Beschreibung der Bereitung der Agargallerte, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Im allgemeinen genügt die Reinigung durch öfteres Erneuern des Wassers, in dem der Agar eingeweicht wird. Wegen des hohen „Schmelzpunktes" muß Agar mindestens eine halbe Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht werden. Traube und Shikata (l. c.) verwenden Agar-Agar von Kahlbaum und dialysieren bis zur Chlorfreiheit (7 Tage) gegen Wasser.

Dieselben Autoren verwendeten auch Seifengallerten, „Gele einer von Kahlbaum bezogenen medizinischen Seife D.A.B. 5".

„Eiweißgallerte kann durch Erhitzen von Eiweißlösungen in Reagenzgläsern[3]) oder Glasröhren erzeugt werden. Im Gegensatz zu den vorigen stört ihre Undurchsichtigkeit. Außerdem tritt das Eiweiß mit viel mehr Reagentien in chemische oder kolloidchemische Reaktion. Dadurch wird das Studium der reinen Diffusionsvorgänge ungünstig beeinflußt.

„Ein Medium von besonders geringer Reaktion mit den meisten der eindiffundierenden Lösungen ist dagegen die Kieselsäuregallerte... Zunächst wird ein Kieselsäuresol hergestellt durch plötzlichen Einguß von Wasserglas von 1,06 spezifischem Gewicht in die gleiche Menge einer normalen Salzsäure. Die leichtbewegliche Flüssigkeit enthält kolloide Kieselsäure. Erst nach einer Anzahl von Stunden oder Tagen gelatiniert sie wie abgekühlte Gelatinelösung. Vorher kann man sie durch Dialyse von ihren wirklich gelösten Bestandteilen befreien. Oder man wäscht die in Reagenzgläsern gebildete Gallerte nachträglich aus. Ein Nachteil der Kieselsäuregallerte ist ihr häufiges Neigen zu Sprüngen." (Liesegang, l. c.)

---

[1]) Th. Graham, Ann. d. Chem. u. Pharm. **80**, 197 (1882).
[2]) F. Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 317 (1889).
[3]) Im Original offensichtlich durch Druckfehler „Reagenslösungen".

3. Die Gallertkonzentration.

Eine Parallelität zwischen den Ergebnissen der freien Diffusion und der Gallertdiffusion ist nur dann zu erwarten, wenn man „verdünnte“ Gallerten verwendet. Diese Angabe ist eine sehr relative. Ganz besonders bei Gelatine ist sie abhängig von der Versuchstemperatur. 5%ige Gelatine bei einer Versuchstemperatur von 1° C, wie sie Herzog und Polotzky (l. c.) verwenden, ist entschieden zu hoch. Die Konzentration von 2—3%, wie die Wo. Ostwaldsche (l. c.) Angabe lautet, dürfte hingegen für Praktikumsversuche, wenigstens im Sommer, zu niedrig sein, es sei denn, daß man besonders gute Gelatine zur Verfügung hat. — Bei Agar wird man sich mit erheblich geringen Konzentrationen begnügen (0,5%). Auerbach[1]), ein besonders guter Kenner der Diffusiometrie, führt hierzu folgendes an:

„Für Gelatine kann man bei 20° C die Gallerte bis zu etwa 5% ‚verdünnt‘ nennen, aber selbst diese durchaus nicht scharfe Grenze schwankt mit Gelatinepräparaten verschiedener Herkunft, ferner mit allen kolloidchemischen Variabeln des Erstarrungsvorganges, wie Geschwindigkeit, Vor-

Tabelle 45.
Die Abhängigkeit des Diffusionsweges von der Gelatinekonzentration (nach J. Traube und M. Shikata).

Farbstoffe:		2,5 %	5,0 %	7,5 %	10,0 %	12,5 %	15,0 %	17,5 %	20,0 %
		Saure Farbstoffe:							
Azoblau . . .	$\mathfrak{D}$	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	0,68	0,86	0	0	0	0	0	0
Wasserblau . .	$\mathfrak{D}$	5,0	5,0	3,0	3,0	3,0	2,5	2,5	2,0
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	6,70	8,55	5,87	6,16	6,66	6,16	6,49	5,49
Bordeaux R . .	$\mathfrak{D}$	9,5	7,0	7,0	7,0	7,0	6,0	5,5	6,0
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	12,8	11,9	13,7	15,1	16,2	14,8	14,3	16,6
Echtrot	$\mathfrak{D}$	11,0	8,0	7,5	7,0	6,0	6,0	5,5	5,5
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	14,9	13,7	14,7	15,0	11,6	12,5	14,3	14,9
Säuregrün . . .	$\mathfrak{D}$	15,0	14,0	12,0	11,0	12,0	9,5	9,0	8,5
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	20,4	24,0	23,5	23,7	25,5	23,5	23,4	23,0
Azorubin . . .	$\mathfrak{D}$	16,0	12,0	11,0	10,0	9,5	8,5	8,5	8,0
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	21,6	20,5	21,5	21,5	21,1	21,0	22,0	21,7
Tanninheliotrop	$\mathfrak{D}$	28,0	23,0	22,0	20,0	19,0	16,0	15,0	15,0
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	37,8	39,3	43,1	43,1	44,1	39,5	39,6	40,7
		Basische Farbstoffe:							
Nachtblau . .	$\mathfrak{D}$	7,0	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,5
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	9,4	8,6	8,8	8,6	8,1	7,4	6,5	6,8
Methylenblau .	$\mathfrak{D}$	36,0	31,0	28,0	23,0	22,0	20,5	19,5	18,0
(5/1000)	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	48,2	53,0	54,9	49,5	51,0	50,6	50,6	48,8
Rhodamin . .	$\mathfrak{D}$	25,0	22,0	20,0	17,0	16,0	15,0	14,0	13,0
	$C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	33,5	37,6	39,2	36,5	37,1	37,0	36,3	35,2

[1]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **35**, 203 (1924).

behandlung usw. Für Agar ist 5% bereits außerordentlich konzentriert zu nennen; hier kann man höchstens 1—2% als verdünnt ansprechen."

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Frage der Konzentration wurde von Traube und Shikata[1]) veröffentlicht. Sie fanden, daß zwischen dem Diffusionsweg 𝔇 und der Gallertkonzentration C bei Gelatine ein Zusammenhang besteht, der durch die Gleichung $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D} = \text{Konst.}$ ausgedrückt werden kann, in Worten: „Der Diffusionsweg eines Farbstoffes in verschiedenen Gelatinekonzentrationen steht im umgekehrten Verhältnis zur Gelatinemenge, welche auf seinem Weg sich befindet." Die Tabelle 45 (s. S. 225) zeigt einige ihrer Zahlenwerte.

Tabelle 46.

Die Abhängigkeit des Diffusionsweges von der Agarkonzentration (nach Traube-Shikata und v. Hahn).

Farbstoff-Konzentration:		0,5%	0,75%	1,0%	1,25%	1,5%	1,75%	2,0%
Kongorot	𝔇	23,0	18,0	15,0	13,0	12,0	11,5	11,5
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	18,0	16,5	15,0	16,0	14,3	13,9	14,5
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	31,7	26,9	23,7	27,1	20,6	20,4	20,0
Naphtholgrün	𝔇	26,0	25,5	24,0	23,5	23,0	22,0	21,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	20,6	23,1	24,0	25,3	26,3	26,5	26,5
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	35,8	38,1	38,0	39,0	47,4	44,8	38,2
Lichtgrün	𝔇	26,5	26,5	26,5	25,5	25,5	24,0	24,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	21,1	23,5	26,2	26,2	28,6	28,9	30,2
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	36,4	39,6	42,0	42,2	52,6	48,9	43,7
Echtrot	𝔇	31,5	31,5	30,0	30,5	30,5	30,5	30,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	25,0	28,6	31,0	32,9	34,9	36,8	37,8
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	43,4	47,1	47,5	58,0	62,9	62,2	54,6
Säureviolett	𝔇	33,0	28,5	27,0	27,0	26,5	25,5	24,5
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	26,6	25,7	27,0	29,1	30,3	30,7	30,9
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	45,5	42,6	42,8	43,7	54,7	52,0	44,6
Säuregrün	𝔇	32,0	32,0	30,0	29,0	28,0	28,0	28,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	25,4	29,2	30,0	31,0	32,0	33,8	35,3
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	44,1	47,9	47,5	48,0	57,7	57,1	50,9
Eosin	𝔇	34,0	36,0	33,5	31,5	31,5	31,0	30,5
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	27,0	32,7	32,5	35,0	36,6	37,4	38,4
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	46,9	53,9	53,1	52,2	65,0	63,2	55,5
Azorubin	𝔇	34,5	34,5	32,5	32,5	31,0	30,0	30,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	27,4	31,4	32,5	35,0	35,4	36,2	37,8
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	47,5	41,0	51,5	53,8	63,9	61,1	54,6
Tanninheliotrop	𝔇	31,0	29,0	26,0	24,0	24,0	22,5	22,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	24,6	26,4	24,0	25,9	28,0	27,2	27,7
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	42,7	43,3	41,2	39,7	49,5	45,8	40,0
Naphtholgelb	𝔇	42,0	40,0	38,0	30,5	37,5	37,0	37,0
	Tr. $C^{1/3} \cdot \mathfrak{D}$	26,0	36,4	38,0	42,2	42,9	44,6	46,6
	v. H. $C^{1/6} \cdot \mathfrak{D}$	57,9	59,8	60,2	(40,1)	77,3	75,4	67,3

[1]) J. Traube und M. Shikata, Koll.-Zeitschr. **32**, 313 (1923).

Leider haben die genannten Autoren nur eine Gelatinesorte untersucht; bei Agar- und Seifengallerte stimmt die Beziehung $C^{1/3} \cdot D =$ Konst. nicht; da die Werte bei der Diffusion in Agar einen deutlichen Gang zeigen, kann evtl. ein anderer Exponent befriedigendere Werte liefern; aus diesem Grunde hat der Verfasser (v. Hahn) versuchsweise die Gleichung $C^{1/5} \cdot D$ $=$ Konst. für die Agar-Agar-Diffusion benutzt; man erhält tatsächlich eine Übereinstimmung der Konstantwerte, die nicht schlechter ist als die der Traubeschen $C^{1/3} \cdot D$-Werte für die Gelatinediffusion.

Betreffs weiterer Einzelheiten zu der Frage nach der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und somit des daraus zu errechnenden Dispersitätsgrades von der Konzentration der Gallerte ist auf die ausgezeichnete Zusammenstellung von Liesegang[1]) hinzuweisen, in der sich eine ausführliche Angabe der Literatur bis 1918 findet.

Wie Freundlich[2]) ausführte, kann auch die Diffusion in konzentrierten Gallerten ein brauchbares dispersoidanalytisches Hilfsmittel sein, wenn es sich darum handelt, kolloid gelöste Stoffe von echt gelösten zu unterscheiden, „oder allgemeiner gesagt, um einen gewissen Maßstab dafür zu gewinnen, wie groß die Moleküle oder Mizellen des gelösten Stoffes sind. Dies Mittel ist besonders bequem, wenn man — wie bei gefärbten Stoffen — den Fortschritt der Diffusion leicht verfolgen kann. In einem konzentrierten Gel diffundieren kolloid gelöste Stoffe gar nicht, während mit der Zunahme der Dialysierbarkeit auch die Geschwindigkeit der Diffusion deutlich erkennbar zunimmt. Es folgt aus diesen Messungen die Regel, daß im allgemeinen bei einem Diffusionskoeffizienten über $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ (bei etwa 10^0) der Farbstoff rasch dialysiert. Bei einem Diffusionskoeffizienten darunter dialysiert er fast durchweg wenig oder gar nicht. Ein Wert von $0{,}2 \cdot 10^{-5}$ entspräche einem Teilchenradius von etwa 0,8 $\mu\mu$, einem Molargewicht von etwa 4000. Nach einer von Biltz[3]) hervorgehobenen Regel dialysieren im allgemeinen Farbstoffe mit einer Atomzahl unter 45 Atomen (oder besser nach Herzog unter 50 Atomen) rasch, solche mit einer größeren Anzahl langsam oder gar nicht".

4. Der Einfluß der Gallertquellung.

Eine Gallerte ist nicht ein Gebilde mit konstanter Zusammensetzung und einheitlicher Struktur; beide Faktoren werden oft durch die geringsten Einflüsse weitgehend geändert. Unter den nun zu besprechenden Fehlerquellen steht die durch Gallertquellung verursachte an erster Stelle. Daß eine Quellung einen Einfluß auf die Diffusion haben muß, ist einleuchtend; einerseits wird sie „verdünnter", d. h. reicher an Dispersionsmittel, anderer-

[1]) R. E. Liesegang, Abderhaldens Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden, Lief. 7, 67ff.

[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 756 (Leipzig 1922).

[3]) W. Biltz, van Bemmelen-Festschrift, 107 (1910).

seits ist die Quellung ein Schritt auf dem Wege zu der Peptisation (nicht zur „Lösung“ oder gar zum „Schmelzen“, wie es in der Literatur häufig bezeichnet wird). Beide Gesichtspunkte führen dazu, einen erhöhten Diffusionskoeffizienten bei der Quellung der Gallerte vorzutäuschen. Traube[1]) hat die „Schmelzzeiten“ von 6%igen Gelatinegelen festgestellt, wenn diese mit Farbstoffen versetzt waren; hierbei wirkten die meisten basischen Farbstoffe entquellend, die sauren Farbstoffe quellend. Traube zieht aus seinen Untersuchungen die richtige Schlußfolgerung: „Man darf nicht ohne weiteres in allen Fällen aus der Diffusionsgröße auf die Dispersität schließen, denn für entquellende und quellende Farbstoffe ändert sich ja das Milieu allmählich in ganz verschiedener Weise, und es wird daher bei entquellenden Farbstoffen häufig ein hoher Kolloidalzustand vorgetäuscht, wo derselbe in Wirklichkeit nicht vorhanden ist.“ — Daß bei diesen Quellungen die Wasserstoffionenkonzentration höchstens eine untergeordnete Rolle spielen wird, sei im Gegensatz zu den Ausführungen Freundlichs[2]) auch hier betont; der wenn überhaupt vorhandene, so doch außerordentlich geringe Einfluß des p_H geht u. a. aus den Untersuchungen Kuhns hervor[3]). — Da eine Änderung des Quellungszustandes spontan im Laufe der Zeit eintritt (Retrogradation, Synaeresis), ist davon abzuraten, alte Gallerten zu gebrauchen.

5. Die Diffusiometrie an Gemischen.

Die Diffusiometrie wird häufig zur Dispersoidanalyse von Gemischen benutzt. Wo. Ostwald[4]) beschrieb den sehr instruktiven Versuch, aus Farbstoffgemischen (Alkaliblau + Pikrinsäure, Alkaliblau + Säurefuchsin, Nachtblau + alkalische Eosinlösung) den molekulardispersen Anteil diffusiometrisch zu bestimmen. Handelt es sich um Diffusionen von Gemischen, so können aber offenbar vier verschiedene Fälle eintreten:

1. Der Lösungsgenosse beeinflußt die Struktur der Gallerte.
2. Der Lösungsgenosse hält den allein diffundierenden Stoff zurück.
3. Der Lösungsgenosse nimmt den allein nicht diffundierenden Stoff mit.
4. Der Lösungsgenosse übt keinen Einfluß auf Gallerte oder diffundierenden Stoff aus.

Der 4. und seltenste Fall liegt bei dem angeführten Beispiel Wo. Ostwalds vor; man soll, wie es nach Erfahrungen des Verfassers oft geschieht, aus diesem Praktikumsversuch jedoch nicht ableiten, daß die Diffusion von Stoffen in Gemischen immer so verlaufen muß wie die desselben Stoffes, wenn er allein in Lösung ist.

---

[1]) J. Traube, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, I, 938 (1915).
[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 949 (Leipzig 1922).
[3]) A. Kuhn, Diss. (Leipzig 1921).
[4]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 20 (Dresden 1920).

ad 1. Es ist selbstverständlich, daß alle Stoffe, die die Gallerte gerben, eine Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit bewirken können. Bechhold[1]) faßt seine Erfahrungen folgendermaßen zusammen: „Durch Chlor-, Jod-, Nitrat- usw. Ionen, Harnstoff u. a. wird die Quellung begünstigt; durch Sulfat-, Zitrat- usw. Ionen sowie durch Alkohol, Zucker u. a. wird die Quellung gegenüber reinem Wasser vermindert, daß gewissermaßen die Maschen des Kolloidnetzwerkes erweitert oder verengt werden können. So ist es leicht verständlich, daß die Diffusion durch die engen Maschen weniger rasch vonstatten geht als durch die weiten." Experimentelle Belege hierzu erbrachten Bechhold und Ziegler[2]); daß speziell die Sulfogruppe eine Erhöhung der Diffusion verursacht, zeigte Böhi[3]). Zur Kritik dieser Versuche siehe Liesegang (l. c.).

Wie in § 13 (S. 144) dargelegt wurde, lassen Versuche von Brinkman und v. Szent-Györgyi[4]) bei Systemen mit oberflächenaktiven Lösungsgenossen Vorsicht geraten erscheinen. Die Autoren zeigten, daß die Permeabilität der Ultrafilter für Kolloide in ausgedehntem Maße steigt, wenn oberflächenaktive Körper mit den Membranen in Berührung kommen. Obgleich hierüber keine Versuche bisher vorliegen, ist doch damit zu rechnen, daß ähnliche Verhältnisse auch bei der Diffusion in Gallerten eine Rolle spielen können.

Die hemmende Wirkung von Zucker, die auch E. A. Graham und H. T. Graham[5]) festgestellt haben, leitet zur zweiten Gruppe der Einflüsse von Lösungsgenossen über.

ad 2. Nach Lehmann[6]) diffundiert Methylviolett allein leicht in Gelatine; im Gemisch mit dem nicht diffundierenden Kongorot diffundiert es nicht. Ausführliche Untersuchungen haben Herzog und Polotzky[7]) angestellt. Die Tabelle 47 (s. S. 230) zeigt die untersuchten Farbstoffpaare.

In diesen Fällen ist an eine Adsorption der feiner dispersen Teilchen durch die gröberen zu denken. Auf die andere Art der Diffusionshemmung durch Zusätze, die auf den Dispersitätsgrad der dispersen Phase etwa im Sinne einer Koagulation einwirken, ist hier nicht einzugehen, da die diffusiometrische Dispersoidanalyse in diesen Fällen mit Recht den grobdispersen Körper als solchen aufweist. Es ist nur noch darauf hinzuweisen, daß die Gallerte selbst die diffundierenden Substanzen im Sinne einer Dispergierung verändern kann (s. Liesegang)[8]), z. B. durch Hydrolyse.

[1]) H. Bechhold, Koll. in Biol. u. Medizin, 49 (Dresden 1912).
[2]) H. Bechhold und J. Ziegler, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 105 (1906).
[3]) J. Böhi, Diss. (Zürich 1911).
[4]) R. Brinkman und A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Zeitschr. **139**, 261 (1923).
[5]) H. T. Graham und E. A. Graham, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1900 (1918).
[6]) E. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 718 (1907).
[7]) R. O. Herzog und A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 473 (1914).
[8]) R. E. Liesegang, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Lief. 7, S. 53.

Tabelle 47.

Die Diffusion von Farbstoffpaaren in 5prozentiger Gelatine (R. O. Herzog und A. Polotzky).

— bedeutet, daß der „kristalloide“ Farbstoff vollkommen zurückgehalten ist.
× „ „ „ „ „ unvollkommen „ „
+ „ „ „ „ „ nicht „ „

Kolloider Farbstoff	„Kristalloider“ Farbstoff									
	Chrysoidin	Capriblau	Guineagrün	Naphtholgelb	Orange II	Toluidinblau	Säurefuchsin	Methylviolett	Safranin	Rhodamin
Benzopurpurin . .		—	+	+		—				
Azoblau				+			+			+
Nachtblau					+		+		+	
Kongorot		—	+	+	+	—		—		
Primulin		×				×	+	—	×	
Säureschwarz . . .				+					+	
Thiazolgelb		+	+			—	+		+	
Trypanrot	×	—	—	+		—				

ad 3. Die Beförderung der Diffusion eines schlecht diffundierenden Körpers durch einen Lösungsgenossen ist zuerst von Liesegang[1]) beschrieben worden. Nach der bekannten Fabel vom Höhenflug des Adlers und Zaunkönigs hat er die Erscheinung „das Zaunkönigphänomen“ benannt. Dieses tritt z. B. dann ein, wenn bei der Diffusion eines Stoffes in eine Gallerte, die einen Indikator enthält (s. u.), durch Reaktion mit diesem ein Reaktionsprodukt entsteht, das dem eigentlichen zu messenden Stoff vorauseilt und eine erhöhte Diffusion dieses vortäuscht. Für die Beurteilung der Diffusion unter dem Gesichtswinkel der Dispersoidanalyse kommt das „Zaunkönigphänomen“ als Störung kaum in Frage.

6. Der Einfluß der Erdschwere.

Aus apparativen und methodischen Gründen ist man bei der freien Diffusion gezwungen, die spezifisch schwerere Lösung unter das reine Dispersionsmittel zu schichten und die Diffusion von unten nach oben vor sich gehen zu lassen. Es entsteht nun die Frage, ob die Gravitation einen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit ausüben kann. — De Vries[2]) hat bereits hierüber Versuche angestellt und keine Beschleu-

[1]) R. E. Liesegang, Kolloidchemie des Lebens, 3. Aufl. (Dresden 1922).
[2]) H. de Vries, Maandblad voor Natuurwetensch. 9, 118 (1886).

nigung der Diffusion feststellen können, wenn diese von oben nach unten vonstatten ging. Ruhland[1]) läßt allerdings trotzdem die Diffusion von unten nach oben vor sich gehen, aber diese Maßregel ist überflüssig. Wie Liesegang (l. c.) in Erwägung zieht, kann der Druck der Flüssigkeit eventuell eine Verbreiterung der von Bechhold (l. c.) und anderen Autoren angenommenen Gallertmaschen bewirken. Doch scheint dies die Versuche nicht über die Fehlergrenze hinaus zu beeinflussen

7. Die Apparaturen zur Gallertdiffusion.

Während bei der freien Diffusion die Apparaturfrage die Hauptrolle spielte, ist sie bei der Gallertdiffusion ganz unwesentlich, und das ist ja ein Hauptvorteil der Gallertdiffusiometrie vor jener. Während man nach dem Vorgehen Liesegangs (l. c.) die Diffusion in Gallertplatten, -Zylindern und -Würfeln vornehmen kann, kommt für die Dispersoidanalyse hauptsächlich der Zylinderversuch in Frage. Die altbekannte Vorschrift, deren Priorität allerdings erst Traube (l. c.) beansprucht, lautet so, daß man mit der verflüssigten Gallerte Reagenzgläser zur Hälfte füllt und dann die zu untersuchende Lösung nach dem Erstarren der Gallerte darüber gießt.

Bei der Bestimmung des Diffusionsweges kann es von Nachteil sein, daß die obere Fläche des Gallertkegels nicht eben, sondern konkav ist. Um die Unsicherheit zu vermeiden, die in der Feststellung der Nulllinie unter sotanen Umständen liegt, legte Fricke[2]) um das Oberteil einer unten mit einem Stopfen verschlossenen Röhre eine Manschette aus glattem Papierband und goß erst dann das geschmolzene Gel bis über den oberen Rand der Röhre ein. Nach dem Erkalten wurde die Papiermanschette abgenommen und der über den Rand des Rohres ragende Teil der Gallerte mit einem Schneideapparat, der in der Art eines Mikrotoms konstruiert war, glatt abgeschnitten. Die so vorbereitete Röhre wurde in einem unten zu beschreibenden Apparat befestigt.

Zu der Anwendung der einzelnen Gallerten ist folgendes zu sagen: Wo. Ostwald[3]) hat die Erfahrung gemacht, daß die Gelatine dann, wenn man das Erstarren durch Eiskühlen zu beschleunigen sucht, sich leicht von der Gefäßwand ablöst. Man soll sie also bei der Versuchstemperatur erstarren lassen. Will man gerade zum Zwecke des Zerschneidens des Gallertzylinders erreichen, daß sich die Gelatine leicht von den Glaswänden ablöst, so kann man nach Fricke[4]) „den Glaszylinder vor dem Eingießen des Gelatinesoles innen mit einem Häutchen von Azetylzellulose überziehen (durch Befeuchten mit einer Lösung von 8 g Azetylzellulose

[1]) Ruhland, Jahrb. f. wiss. Botanik **51**, 376 (1912).
[2]) R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 432 (1925).
[3]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 19 (Dresden 1922).
[4]) R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 432 (1925).

in 90 ccm Chloroform + 10 ccm 90 %igem Alkohol und Antrocknenlassen). Man kann dann nach dem Versuch die Gallerte mitsamt dem daran sitzenden Azetylzellulosehäutchen leicht aus dem Rohr herausziehen. Das Häutchen wird vor dem Schneiden abgezogen, was leicht ohne merkliche Beschädigung der Gallerte ausgeführt werden kann." — Agar haftet sehr schlecht, wenn überhaupt an Glas. Man kann sich dann so helfen, daß man nach dem Vorschlag Wo. Ostwalds[1]) die innere Glaswand mit Chromgelatine überzieht und dem Sonnenlicht aussetzt. Bei einer Untersuchung über die Diffusion von Gasen in die Agargallerte gelang es Hüfner[2]) auch mit dieser Maßnahme nicht, einen gasdichten Verschluß herbeizuführen. — Kieselsäuregallerten kann man nach dieser Methode nicht verwenden, da sie unter Umständen eine starke Synäresis zeigen, die zu Sprüngen führt.

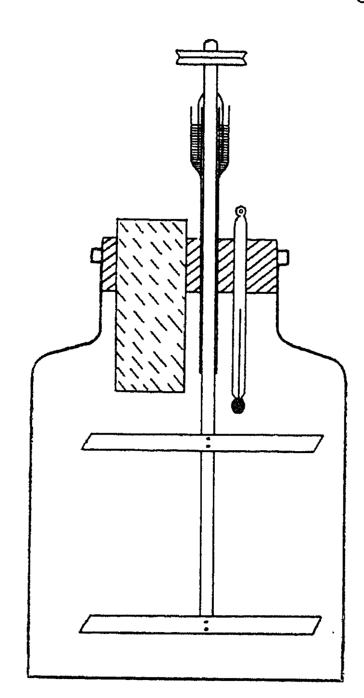


Fig. 77. Der erste Diffusionsapparat R. Frickes (zur Untersuchung von spezifisch schweren Systemen).

Erklärung im Text.

Obgleich, wie oben erörtert wurde, die Erdschwere keinen Einfluß auf die Gallertdiffusion ausübt, glaubte Fricke[3]) einen Apparat benutzen zu müssen, der eine Präzisionsmessung ermöglichen soll. Er benutzte, „wenn das spezifische Gewicht der Lösung in der Gallerte kleiner war als das spezifische Gewicht der vorgelegten Lösung", den in Fig. 77 schematisch abgebildeten Apparat.

Das mit der Gallerte gefüllte Glasrohr tauchte unten 1—2 cm in die vorgelegte Lösung und war oben durch einen in der Figur nicht mitgezeichneten Stopfen gut verschlossen. Vorgelegt war stets eine zum Volum der Gallerte sehr große Menge Elektrolytlösung, die vermittels gut wirkender Rührer mit schräg gestellten Flügeln dauernd durchgerührt wurde. Es konnte dann die Konzentration der vorgelegten Lösung für die Dauer des Versuches als praktisch konstant angenommen werden, was für die rechnerische Auswertung der Resultate eine Vereinfachung bedeutete.

Der in Fig. 77 eingezeichnete Rührer mit Quecksilberverschluß wurde nur bei länger laufenden Versuchen verwandt. Stets ist auf vollkommen ruhigen, geräuschlosen Gang des Rührers zu achten. Der Antriebs-

[1]) Siehe F. Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 329 (1889).
[2]) G. Hüfner, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 227 (1898).
[3]) R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 432 (1925).

motor stand, um Erschütterungen des Systems möglichst zu vermeiden, unterpolstert auf einem anderen Tisch. Die Temperatur wurde vermittels des Thermometers dauernd auf ihre Konstanz geprüft.

Die in Fig. 78 wiedergegebene Apparatur benutzte der Autor, wenn das spezifische Gewicht der Lösung in der Gallerte größer war als das der vorgelegten Lösung.

Eine andere Methode besteht darin, daß man die Gallerte auf Platten ausgießt und nach dem Erstarren einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung aufsetzt. Diese Methode eignet sich besonders zur mikroskopischen Beobachtung.

Endlich kann man den kleinen Apparat benutzen, den Pringsheim[1]) beschrieben und Kinetometer benannt hat. Dieser Apparat ist in Fig. 79 wiedergegeben. „Das 20 cm lange Mittelstück ist ein zylindrisches Glasrohr von 12—18 mm innerem

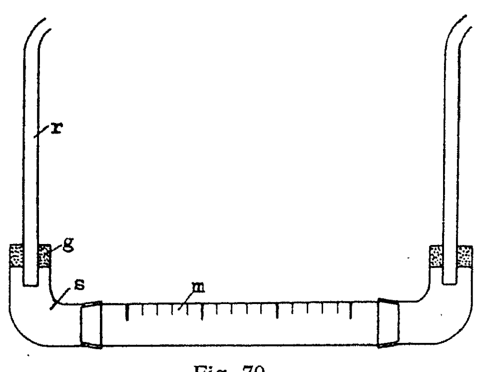


Fig. 79.
Das Pringsheimsche Kinetometer.
Erklärung im Text.

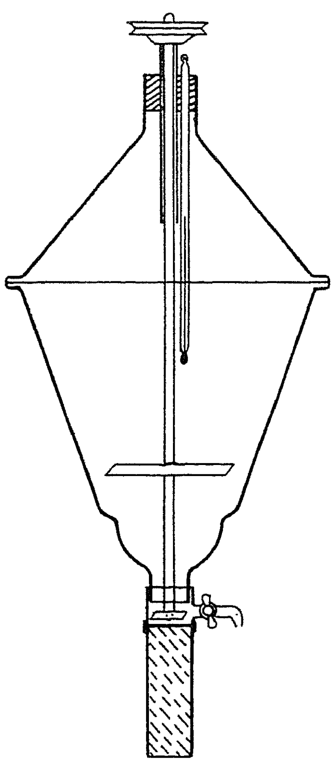


Fig. 78. Der zweite Diffusionsapparat R. Frickes (zur Untersuchung von spezifisch leichten Systemen).
Erklärung im Text.

Durchmesser. Auf seiner Wand ist eine 10 cm lange Millimeterskala *m* eingeätzt. An den beiden Enden desselben werden die beiden rechtwinklig umgebogenen Schenkel *s* mit ihren aufgeschliffenen Enden angesetzt. Für die meisten Zwecke genügt diese Anordnung. Der Aufsatz der Glasröhren *r* (durch Vermittlung der durchbohrten Gummistopfen *g*) ermöglicht in besonderen Fällen die Verwendung des gefüllten Kinetometers in anderer als horizontaler Lage.

[1]) N. Pringsheim, Jahrb. f. wiss. Botanik 28, 1 (1895).

„Beim einfachen U-Rohrversuch konnte man die Gelatinelösung einfach in das Rohr hineingießen. Nach deren Erstarrung war das Instrument gebrauchsfertig. Beim Kinetometer soll dagegen der Gallerttropfen nur ein kleineres Stück innerhalb der graduierten Mitte desselben einnehmen. Die Füllung muß also vor Ansetzung der Schenkel *s* erfolgen" (Liesegang). Pringsheim beschreibt dieselbe folgendermaßen:

„Um einen Gallerttropfen zu erhalten, der genau in der Mitte des Meßrohres liegt, eine bestimmte Größe hat und bei dem die Menisken, die er rechts und links mit der Wand des Meßrohres bildet, genau symmetrisch sind, wurde folgendes Verfahren angewandt: Das Rohr wurde mit dem nach dem Beginn der Skala gerichteten, gut abgeschliffenen Ende auf einer ebenfalls gut abgeschliffenen Glasplatte senkrecht aufgestellt und mit Wachs abgedichtet. Dann wurde von der auf 35° C erwärmten 5 %igen Gelatine durch einen Scheidetrichter mit langem Rohr so viel in das Meßrohr gegossen, daß z. B. bei einem verlangten Pfropfen von 15 mm Länge der Meniskus in der Mitte auf 57,5, bei einem Pfropfen von 30 mm der Meniskus auf 65 der Skala stand. Sodann wurde das Rohr des Trichters für einen Augenblick in die noch flüssige Gelatine getaucht und der Flüssigkeitsspiegel etwas gehoben. Auf diese Weise wurde das Rohr gleichmäßig von der Gallerte benetzt und eine ringsherum gleichmäßige Bildung des Meniskus beim Erkalten erzielt. Nachdem die Gallerte unter Ausschluß von Staub und Erschütterungen erstarrt war, nach frühestens 7 Stunden, wurde die Glasplatte abgenommen, das dem Rohr noch anhaftende Wachs sauber entfernt und das Rohr mit dem gefüllten unteren Ende in eben dieselbe, auf 60—70° wieder erhitzte Gelatinelösung getaucht, und zwar, wenn ein Pfropfen von 15 mm hergestellt werden sollte, bis 42,5 der Skala, bei einem 30 mm langen Pfropfen bis 35 usw. Nach 1 bis höchstens $1^1/_2$ Minute war die Gelatine in der Röhre gelöst; man ließ die flüssige ablaufen und kehrte das Rohr rasch um, so daß die noch flüssige Gelatine oben einen gleichmäßigen Meniskus bildete. Die dem Rohr noch außen anhaftende Gelatine wurde mit einem Tuche schnell abgewischt und das Rohr dann senkrecht gestellt. Frühestens sieben Stunden nach diesem Abschmelzen wurden die Schenkel des Kinetometers auf das Meßrohr aufgesetzt und der Apparat mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt" (Liesegang)[1]. Der Apparat bietet vor allem den Vorteil, daß man zwei zu vergleichende Systeme in dieselbe Gallerte eindiffundieren lassen kann.

[1]) R. E. Liesegang, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Lief. 7, S. 36.

§ 17. Die Messung des Diffusionskoeffizienten.

1. Allgemeines.

Ein Teil des Inhaltes dieses Abschnittes, der davon handeln soll, wie man eine fortgeschrittene Diffusion erkennt, ist bereits bei der Beschreibung der Methoden der kontinuierlichen Messung der freien Diffusion vorweggenommen (s. § 15).

Diese physikalischen Methoden, wie die Kolorimetrie nach Stefan (S. 216), Elektrometrie nach Weber (S. 211) oder optischen Methoden nach Wiener (S. 213) usw., lassen sich natürlich mutatis mutandis auf die Gallertdiffusion übertragen. Bei den anderen Diffusionsmethoden, bei denen die Apparatur nicht wie bei den genannten der Meßmethode angepaßt ist, kann man nun in verschiedener Weise die Diffusionsgrenze bestimmen, und zwar sind die Methoden für die freie Diffusion und die Gallertdiffusion etwa die gleichen.

Außerordentlich einfach — wenigstens für halbquantitative Orientierungsversuche — ist die Bestimmung der Diffusionsgrenze bei gefärbten Substanzen. Die bisherige Methodik, die zuerst von Wo. Ostwald[1]), dann von Traube und Köhler[2]), Auerbach[3]), Traube und Shikata[4]) u. a. verwendet wurde, besteht darin, daß die Systeme, deren gefärbte disperse Phase gemessen werden soll, auf die in einem Reagenzglas erstarrte Gallerte gegossen wird; etwa nach 24 Stunden wird gemessen, wie „tief" der Farbstoff in die Gallerte eingedrungen ist, wobei als Diffusionsweg die Entfernung zwischen dem Gelatinemeniskus und der noch eben erkennbaren Farbstoffgrenze angesehen wird. Diese Art der Messung ist nach Auerbach[5]) zweifellos die einfachste. Sie hat jedoch einige erhebliche Fehlerquellen:

a) Die Methode ist zunächst ungenau, weil das Ende des „Diffusionsweges" nur schwer zu beurteilen ist, da dieses keine scharfe Grenze, sondern einen auslaufenden Konzentrationsgradienten darstellt. Einen „Diffusionsweg" in diesem Sinne gibt es gar nicht.

b) Verschiedengefärbte Lösungen haben ganz verschiedene spezifische Lichtabsorption (ev. um mehrere Dezimalen), mithin ist auch die eben noch erkennbare „optische Schwellenwertkonzentration", die als Endpunkt des „Diffusionsweges" betrachtet wird, von Fall zu Fall verschieden.

---

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 2. Aufl. (Dresden 1911); Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 4. Aufl. (Dresden 1922).

[2]) J. Traube und Köhler, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 938 (1915); Intern. Zeitschr. f. physik.-chem. Biol. **2**, 205 (1915).

[3]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **29**, 190 (1921).

[4]) J. Traube und M. Shikata, Koll.-Zeitschr. **32**, 313 (1923).

[5]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **37**, 385 (1925).

c) Ein anderer Übelstand ist die Abhängigkeit des auf diese Weise gefundenen „Diffusionsweges" von der Anfangskonzentration, mit der der Farbstoff in die Gallerte diffundierte (auch dann noch, wenn der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration wird).

d) Ein weiterer Vorwurf gegen diese Methode, den schon v. Möllendorff[1]) erhoben hat, ist die leichte Vortäuschung von Diffusion eines an sich nicht oder nur langsam diffundierenden Farbstoffes durch eine hochdisperse und somit schnell diffundierende Verunreinigung, die oft nur schwer als solche zu erkennen ist. Über die Vorausdiffusion von hochdispersen Anteilen in Farbstoffen veröffentlichte v. Möllendorff[2]) interessante Beobachtungen, deren Diskussion jedoch an dieser Stelle zu weit führen würde.

2. Die Auerbachsche Meßmethode.

Eine Versuchsanordnung, die diese Fehler zum größten Teil ausschaltet, wurde von Auerbach[3]) beschrieben; ihrer Wichtigkeit wegen soll auf diese ausführlich eingegangen werden.

Statt die wenig definierte und mit den oben erörterten Fehlern behaftete, „eben noch erkennbare" Konzentration als Endpunkt des „Diffusionsweges" zu wählen, genügt es, die Entfernung einer Konzentration vom Gelatinemeniskus aus zu messen, die zu der Anfangskonzentration, mit der der Farbstoff in die Gallerte diffundierte, in einem bestimmten Verhältnis steht. Diese Bezugskonzentration kann eine beliebige (aber immer konstante) sein. Die so gemessene Entfernung ist dann ein Maß für die gesamte, während der betreffenden Zeit diffundierende Menge des gelösten Stoffes.

„Ehe der Beweis für diese Sätze erbracht wird, soll noch die Bezugskonzentration festgelegt werden. Wie eben erwähnt und wie weiter unten gezeigt wird, ist es zunächst gleichgültig, ob man $^1/_{10}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ oder einen anderen Bruchteil der Anfangskonzentration zum Vergleich wählt. Für deren Wahl sind also nur Zweckmäßigkeitsgründe maßgebend. Als solche kommen in erster Linie bequeme optische Vergleichbarkeit usw. in Frage. Die meisten Farbstoffe wird man selten konzentrierter als in einpromilliger Lösung diffundieren lassen, und für diese Konzentration hat sich die zehnfach verdünnte Anfangslösung (also $^1/_{10}$ g pro Liter) als Bezugskonzentration gut brauchbar erwiesen. Im folgenden ist ihr Abstand vom Gelatinemeniskus mit $l_{^1/_1}$ bezeichnet und in Millimeter ausgedrückt. Entsprechend sind die Bezeichnungen $l_{^1/_{100}}$ usw. gewählt.

„Zur weiteren Erläuterung dieser Methodik ist Fig. 80 gegeben. Das unten gezeichnete (umgelegte) Reagenzglas sei zunächst mit einer verdünnten (etwa 4%igen) Gelatinegallerte zur Hälfte gefüllt. Nach deren

---

[1]) W. v. Möllendorff, Koll.-Zeitschr. **18**, 81 (1916).
[2]) W. v. Möllendorff, Anat. Hefte I, **53**, 224 (1915).
[3]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **35**, 204 (1924).

Erstarrung sei darüber eine Farbstofflösung (1‰ Gehalt) gegossen, die ebenfalls durch 4%ige Gelatine zum Erstarren gebracht sei. Der Konzentrationsverlauf in diesem System ist in Fig. 80 oben graphisch aufgetragen. (Ordinate Konzentration; Abszisse Strecke, entlang der die Diffusion vonstatten geht, entsprechend dem umgelegten Reagenzglas.) Im Anfangszustand ist in der Farbstofflösung überall dieselbe Konzentration a (= 1 g/1000), in der vorher erstarrten Gelatinegallerte in bezug auf Farbstoff die Konzentration 0. Die Kurve $ABCD$ stellt diesen Konzentrationszustand dar. Nach beispielsweise eintägiger Diffusion sei der Konzentrationsverlauf durch die Kurve $AEFD$ (ausgezogene Linie) wiedergegeben. Man sucht nun im Reagenzglas diejenige Stelle, wo die Farbstoffkonzentration $= a/10 = 0{,}1$ g/1000 beträgt. Das ist in der Figur bei F der Fall. Der Abstand FG dieser Stelle von der ursprünglichen Berührungsfläche Lösung — Lösungsmittel ist die gesuchte Strecke $l_{1/10}$, die als Maß für die Diffusion gelten soll.

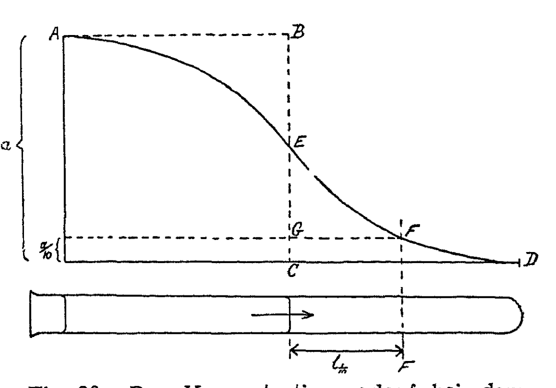


Fig. 80. Der Konzentrationsverlauf bei dem Diffusionsvorgang (Schema nach R. Auerbach).
In dem oberen Koordinatensystem ist als Ordinate die Farbstoffkonzentration, als Abszisse der Diffusionsweg aufgetragen. Weitere Erklärung im Text.

„Wir müssen nun beweisen, daß $l_{1/10}$ tatsächlich ein Maß für die zur Zeit der Messung diffundierte (Gesamt-)Menge ist. Das ließ sich auf dreierlei Weise zeigen: mathematisch, graphisch und experimentell. Die beiden ersten Methoden sind jedoch unzureichend, da nicht alle notwendigen Voraussetzungen bekannt sind; der Einfluß, den z. B. die Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades auf den Diffusionsgradienten ausübt, läßt sich von vornherein überhaupt nicht abschätzen oder gar quantitativ erfassen. Es bleibt somit die Ableitung aus experimentellen Daten übrig.

„Die für den vorliegenden Zweck brauchbarsten experimentellen Ergebnisse ungehinderter Diffusion sind in den klassischen Arbeiten Th. Grahams[1]) enthalten. Er unterschichtet in einem Zylinder die meist 10%igen Lösungen ihrem reinen Lösungsmittel und pipettierte nach bestimmter Zeit von oben her einzelne (im ganzen 16) Schichten ab, deren Gehalt dann chemisch-analytisch bestimmt wurde. Zeichnet man die Ergebnisse graphisch auf, so erhält man Kurven, die ganz analog der in Fig. 80 gezeigten

[1]) Th. Graham, Ann. d. Chem. und Pharm. **77**, 56, 129 (1851); **80**, 197 (1851); **121**, 1 (1862).

verlaufen, und kann dann leicht die oben definierte Entfernung $l_{1/10}$ ablesen. Die zweite notwendige Größe, die gesamte diffundierte Menge, kann den Tabellen direkt entnommen werden, entweder als Summe der in die einzelnen Schichten des Lösungsmittels hineindiffundierten Substanzmengen oder als Defizit der Schichten, die anfänglich den gelösten Stoff enthielten. In Tabelle 48 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 48.
Die relative Diffusionsgrenze (nach R. Auerbach).

Stoff	Nr.	Temp.	Zeit	Diffund. Menge in g	$l_{1/10}$	$l_{1/100}$
Arabischer Gummi	I	10	14	4,399	25,2	48,8
Gerbsäure	I	10	14	3,903	21,2	46,6
Schwefelsaure Magnesia . . .	II	10	14	6,316	36,0	76,0
Albumin	II	13—13,5	14	3,275	16,8	35,2
Karamel	II	10—11	14	2,794	14,4	31,6
Chlornatrium . .	III	9—10	4	5,977	33,8	65,0
Chlornatrium . .	III	11,75	5	6,387	37,8	72,8
Chlornatrium . .	III	9	7	6,716	42,0	84,0
Chlornatrium . .	III	10	14	7,734	54,6	n.m.
Rohrzucker . . .	IVa	10,75	1	2,614	12,9	24,6
Rohrzucker . . .	IVa	10	2	3,359	17,2	32,6
Rohrzucker . . .	IVa	9	6	4,608	24,8	46,8
Rohrzucker . . .	IVa	9	7	5,240	28,2	52,0
Rohrzucker . . .	IVa	9	8	5,326	29,6	54,8
Rohrzucker . . .	IVa	10	14	6,217	35,8	70,2
Salzsäure	IVb	5	3	6,301	39,8	73,2
Chlornatrium . .	IVb	5	7	6,411	39,8	77,0
Jod in Alkohol .	Va	14	7	5,439	32,4	65,4
Essigsaures Kali in Alkohol . . .	Va	14—15	7	4,642	22,4	?
Harz in Alkohol .	Vb	14,5	7	3,659	20,0	?

„In der Tabelle 48 gibt Spalte 1 den gelösten Stoff (immer 10 %) und das Lösungsmittel (sofern nicht Wasser) an, Spalte 2 die Nummern der Grahamschen Tabellen, Spalte 3 die Temperatur, Spalte 4 die Zeit in Tagen, während welcher die Diffusion stattfand, Spalte 5 die diffundierte Menge in Gramm, Spalte 6 die oben definierte, graphisch ermittelte Strecke $l_{1/10}$ in Millimeter und Spalte 7 entsprechend $l_{1/100}$ in Millimeter. In dieser Tabelle sind alle hierzu verwendbaren Messungen Th. Grahams aufgenommen worden. In 3 Fällen konnte $l_{1/100}$ nicht bestimmt werden; einmal (in der Tabelle n. m. = nicht meßbar) waren die Konzentrationen bereits so weit ausgeglichen, daß ihr Betrag auch in der äußersten Schicht den $1/100$ Teil der Anfangskonzentration überschritt, in den beiden anderen Fällen (? in der Tabelle 48) war nach Grahams eigenen Angaben Konvektion in den hier in Frage kommenden Schichten eingetreten.

„In Fig. 81 ist $l_{1/10}$ als Funktion der diffundierten Menge gezeichnet (Abszisse: Tabelle 48, Spalte 5; Ordinate: do., Spalte 6). Aus ihr geht her-

vor, daß $l_{1/10}$ eine eindeutige — dabei sehr einfache — Funktion der diffundierten Menge ist und nicht gleichzeitig von Zeit, Temperatur, Lösungsmittel, Natur der gelösten Substanz abhängig ist. Das letztere ist bei den angewandten ganz verschiedenartigen Substanzen ganz besonders bemerkenswert. Die Unabhängigkeit der Funktion $l_{1/10}$ von der Anfangskonzentration der diffundierenden Lösung wird weiter unten bei eigenen Versuchen gezeigt werden.

„Betrachtet man die in Fig. 81 dargestellte Abhängigkeit der Strecke $l_{1/10}$ von der diffundierten Menge näher, so findet man neben der weitgehendsten Proportionalität — die eine lineare Abhängigkeit darstellen würde — eine leichte, gegen die Abszisse konvexe Krümmung der Kurve. Dieselbe ist begründet durch die endliche Länge des Diffusionszylinders,

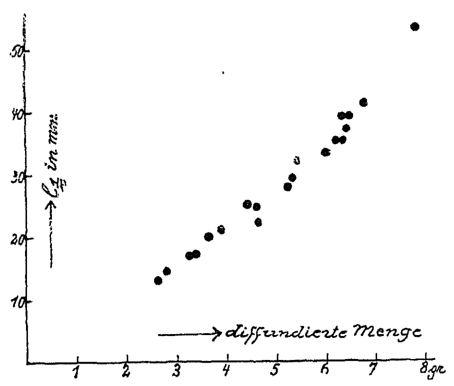


Fig. 81. Die Farbstoffkonzentration $l_{1/10}$ als Funktion der diffundierten Menge (nach R. Auerbach).

Ordinate: $l_{1/10}$ in mm
Abszisse: diffundierte Menge in g.

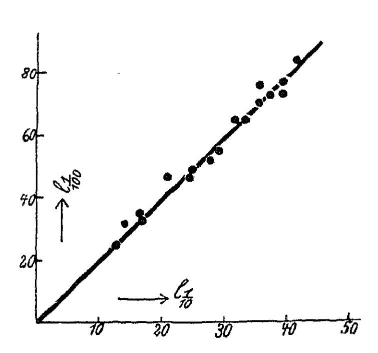


Fig. 82. Die Beziehung der Farbstoffkonzentrationen $l_{1/10}$ zu $l_{1/100}$ (nach R. Auerbach).

Ordinate: $l_{1/100}$ in mm
Abszisse: $l_{1/10}$ in mm.

in dem Graham die Versuche anstellte und an dessen Enden eine scheinbare Reflexion und Superposition des Diffusionsgradienten eintritt[1]). Eine derartige Erhöhung des Gradienten an der Endfläche des Diffusionszylinders bedingt eine Vergrößerung von $l_{1/10}$.

„Man könnte die Abweichung vom geradlinigen Verlaufe dieser Funktion auch als Folge einer allgemeinen, stoffunabhängigen Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades mitbedingt deuten, die mit zunehmender Verdünnung eine Erhöhung des Dispersitätsgrades zur Folge hat. Auch eine solche Erscheinung müßte sich durch eine derartige Verschiebung des Gradienten und damit auch der Strecke $l_{1/10}$ kundgeben.

„In Fig. 82 ist $l_{1/100}$ als Funktion von $l_{1/10}$ aufgetragen (aus Tabelle 48, Spalte 6 und 7). Man ersieht aus ihr die Proportionalität, die zwischen

[1]) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 2, 79 (1859); vgl. W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie 1, 519 (Leipzig 1885).

diesen beiden Funktionen besteht, eine Tatsache, die dem Beobachter die oben diskutierte freie Wahl in der Bezugskonzentration zuläßt."

3. Die Indikatorenmeßmethode.

Während man in der Auerbachschen Methode ein ausgezeichnetes Hilfsmittel hat, kontinuierlich die Diffusion gefärbter Teilchen zu verfolgen — die theoretische Überlegenheit kontinuierlicher Meßmethoden zur Erfassung kinetischer Vorgänge, auf die immer wieder Wo. Ostwald[1]) hingewiesen hat, sei hier nur kurz erwähnt —, stößt man auf größere Schwierigkeiten, wenn es sich um farblose disperse Systeme handelt. Wie in § 15 bereits ausgeführt wurde, hat Stefan[2]) sich bei der freien Diffusion in Säuren und Alkalien so geholfen, daß er dem Wasser, in das die Substanzen diffundieren sollten, einen Indikator zusetzte, dessen Umschlag ihm den Diffusionsweg anzeigte. Diese Methode ist im weiteren sehr vielfach angewandt worden, auch bei der Gallertdiffusion; leider hat in den meisten Fällen eine genügende Kritik der Methode gefehlt, so daß die aus der Diffusiometrie gezogenen Schlüsse nicht immer zutreffend waren. Man kann 3 Fälle der Diffusionsmessung mit Indikatoren unterscheiden:

1. Dem Diffusionsmittel (oder der Gallerte) wird ein Indikatorfarbstoff zugesetzt.
2. Dem chemisch veränderten Diffusionsmittel (oder der Gallerte) wird ein Indikatorfarbstoff zugesetzt.
3. Die Bildung eines stöchiometrischen Reaktionsproduktes wird als Indikator benutzt.

Von diesen 3 Meßarten ist nur die erste unbedingt einwandfrei. Beispiel: Zur Messung der Diffusion schwachalkalischer Lösungen wird einer Gelatinegallerte Methylorange zugesetzt; der Umschlag läßt den Diffusionsweg erkennen.

ad 2. Meist muß man jedoch die Gallerte oder das Diffusionsmittel chemisch verändern, ehe man den Indikator zusetzt. So schreibt Chabry[3]) vor, daß man Wasser oder Gelatine schwachalkalisch macht und mit Orcein versetzt, um Säurediffusionen zu untersuchen; zum gleichen Zweck wurde von Voigtländer[4]) „die Agarmasse vor dem Gerinnen mit etwas alkoholischer Phenolphthaleinlösung vermischt, neutralisiert und mit etwas Kaliumhydroxyd — auf einen Liter mit 14 mg — oder äquivalenter Menge Schwefelsäure versetzt". Auch ein Praktikumsversuch Wo. Ostwalds[5])

---

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1908).
[2]) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **98**, II, 616 (1889).
[3]) Chabry, Journ. d. Phys. (2) **7**, 115 (1888).
[4]) F. Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 324 (1889).
[5]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 20 (Dresden 1920).

zur Demonstration der Säurediffusion erfordert eine rot gefärbte Gelatine, die man erhält, wenn man 3%ige Gelatinelösung vor dem Erstarren mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt und mit Natronlauge alkalisch macht. Auch Fürth[1]) arbeitete mit alkalisch gemachter Agargallerte. Dies ist dann zulässig, wenn es sich um qualitative Nachweisungen des Dispersitätsgrades handelt; quantitative Schlüsse sollte man aus derartigen Versuchen von dispersoidanalytischem Standpunkt aus jedoch nicht ziehen. Man muß sich vor allem darüber klar sein, daß man die kolloid-physikalische Natur der Gallerte durch den Zusatz von Säuren oder Alkalien weitgehend ändert. Eine Quellung, die bei Säurezusatz unvermeidlich ist, ändert das „Maschenwerk" der Gallerte (Traube[2]), v. Hahn[3])); wie im vorigen Abschnitt (S. 227) ausgeführt wurde, kann sich der Diffusionskoeffizient hierdurch vollständig ändern. Es möge genügen, darauf hinzuweisen, daß z. B. dispersoidanalytische Vergleiche einer Kupfersalzlösung (Diffusiometrie in unveränderter Gallerte) mit einer Säure (Diffusiometrie in alkalischer Gallerte) stets fehlerhaft sind.

ad 3. Zu diesen Fehlern, die in die Versuchsanordnung durch Verwendung veränderter Gallerten kommen, wird ein weiterer hinzugefügt, wenn man als Indikator der Diffusion die Bildung eines Reaktionsproduktes benutzt. Von einem idealen Indikatorfarbstoff verlangt man, daß zu seinem Umschlag eine geringstmögliche Ionenmenge verbraucht wird; in ganz anderen Dimensionen ist dieser Verbrauch bei Indikator-Reaktionen stöchiometrischer Art; wenn man z. B., wie das Ostwaldsche Praktikum (l. c.) als halbquantitativen Versuch vorschlägt, die Gallerte vor dem Erstarren mit „etwas Silbernitrat" versetzt und nun die Diffusion von Kochsalz an dem Vorwandern des weißen AgCl-Niederschlages mißt, so muß man sich darüber im Klaren sein, daß das Konzentrationsgefälle im Gel durch den Verbrauch an Chlorionen (zur Bildung des Niederschlages) ein ganz anderes ist als in einer Gallerte ohne Silbernitratzusatz. Ausgedehnte Untersuchungen über die Abhängigkeit des Diffusionsweges von der Konzentration des einer Gallerte zugesetzten Indikators haben Fürth, Bauer und Piesch (l. c.) unternommen. Bereits Vanzetti[4]) stellte fest, daß der sichtbare Diffusionsweg sich mit der Indikatorkonzentration ändert. Die genannten Autoren variierten nun die Silbernitratkonzentration in der Gallerte zwischen $^1/_{11}$ und $^1/_{2200}$ Normalität. Die Diffusionskoeffizienten für Chlornatrium, dessen Konzentration konstant gehalten wurde, waren in zwei Versuchsreihen folgende:

[1]) O. Fürth, H. Bauer und Hansi Piesch, Biochem. Zeitschr. **100**, 31 (1919).

[2]) J. Traube, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, I, 138 (1915).

[3]) F.-V. v. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 453 (1924).

[4]) B. L. Vanzetti, Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 570 (1914).

I. $AgNO_3$-Konzentrationen	n/11	n/22	n/55	n/110	n/220	n/550	n/1100
Diffusionskoeffizient	10,3	13,8	20,5	25,2	28,4	32,2	38,0
II. $AgNO_3$-Konzentrationen	n/22	n/55	n/110	n/220	n/550	n/1100	n/2200
Diffusionskoeffizient	12,3	18,9	24,9	28,7	34,2	38,8	43,4

In Ergänzung der Fürthschen Zahlen sei die Beobachtung Liesegangs[1]) angeführt, der zeigen konnte, daß eine weitere Erhöhung des Silbernitratgehaltes der Gallerte schließlich zu einer vollkommenen Verhinderung des Eindringens des Chlornatriums führt: alles Chlorsilber bildet sich außerhalb der Gallerte.

Dieselben Fehler sind natürlich auch dann zu erwarten, wenn der Diffusionsweg statt durch anorganisch-chemische durch biochemische Reaktionen sichtbar gemacht wird. Bechhold[2]) versuchte die Diffusion von Serumeiweißen dadurch nachzuweisen, daß er sie mittels einer Präzipitinreaktion sichtbar machte. Er mischte eine 1%ige Gelatinelösung mit einem Gehalt von 0,85% NaCl mit dem gleichen Volumen des Serums eines Kaninchens, das mit Ziegenserum vorbehandelt war. Über die im Eisschrank erstarrte Gallerte wurde Ziegenblutserum geschichtet. „Bereits nach 24 Stunden hatte sich in der Gelatine eine trübe Niederschlagsschicht gebildet, die binnen 120 Stunden bis zu 5 mm in die Gelatine eindringen konnte[3]).“ — Die Hinzufügung von Blutkörperchen zur Diffusionsbestimmung hämolysierter Substanzen erscheint hingegen wenig bedenklich.

4. Meßmethoden an zerschnittenen Gallertzylindern.

Nach diesen Erörterungen über die fehlerhafte Diffusiometrie mit indikatorhaltigen Gallerten ist endlich auszuführen, welche Hilfsmittel man zur einwandfreien Feststellung des Diffusionsweges farbloser Substanzen zur Verfügung hat. Wo. Ostwald[4]) empfiehlt, die Gallertzylinder vertikal zu zerschneiden und auf die Schnittfläche ein Reagenz einwirken zu lassen; vorher entnimmt man die Gallerte dem Glas nach kurzem Eintauchen in heißes Wasser oder Zerschlagen des Gefäßes (letzteres ist empfehlenswerter). Diese Manipulation ergibt sicher bei Anwendung äußerster Vorsicht gute Resultate; allerdings muß der Schnitt entgegen der Diffusionsrichtung geführt werden, damit man nicht durch das Messer Substanz nach unten verschleppt.

Sicherer ist die Zerlegung des Diffusionszylinders in horizontale Scheiben. Die Priorität hierfür beansprucht Bechhold[5]), der gemeinsam

[1]) R. E. Liesegang, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Lief. 7, S. 60.
[2]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 185 (1905).
[3]) Zitiert nach H. Bechhold, Koll. in Biol. u. Medizin, 4. Aufl., 55 (Dresden 1922).
[4]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1. Aufl., 19 (Dresden 1920).
[5]) H. Bechhold, siehe R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 430 (1925).

mit Ziegler[1]) Gallerten zur Analyse zerschnitten hat. Dies kann z. B. mittels einer Giletteklinge geschehen, wie Herzog und Polotzky beschrieben[2]) haben; einen mikrotomartigen Apparat zur Erzeugung feinster Schichten (bis 0,5 mm) hat neuerdings Fricke[3]) angegeben. Die auf irgendeine Art erhaltenen Schichten entsprechen dann den einzeln abzuzapfenden Flüssigkeitsschichten bei der freien Diffusion nach den nicht kontinuierlichen Methoden. Die Untersuchungsmethode der Gallertscheiben und Flüssigkeitsschichten ist etwa die gleiche. Man kann je nach der Substanz, deren Diffusion gemessen werden soll, auf rein chemischem oder auf andersgeartetem, biologischem usw. Wege bestimmen, ob in der Schicht noch die diffundierende Substanz vorhanden ist oder nicht, bzw. wieviel von ihr bis in die betreffende Schicht diffundiert ist; aus letzterer Angabe kann man nach den Stefanschen Tabellen (s. u.) den Diffusionskoeffizienten errechnen. Zu beachten ist jedoch folgendes: Sehr viele Reaktionen werden durch die Anwesenheit von Kolloiden gestört. So kann z. B. die Chlorsilberreaktion in Anwesenheit von Gelatine ausbleiben[4]). Verfährt man wie Herzog und Polotzky[5]) kolorimetrisch, so wird man außer der Eigenfarbe der Gallerte höchstens eine Farbverschiebung infolge Dispergierung erwarten können. Andererseits ist auch bei biologischer Prüfung der Schichten auf den diffundierenden Stoff, etwa in der Art, wie Arrhenius[6]) die Diffusion von Diphtherietoxin und Antitoxin und Tetanolysin und Antitetanolysin untersuchte, mit einer Abschwächung der Wirkung durch das Kolloid zu rechnen. Man kann zur Vermeidung dieser Unsicherheit, falls es der diffundierte Stoff verträgt, die Gallerte veraschen. Wenn dies wegen der Hitz-Empfindlichkeit der Substanz nicht möglich ist, kann man ohne Auflösung des Gallertscheibchens die in diese hineindiffundierenden Stoffe wieder herausdiffundieren lassen und sie dann in der praktisch kolloidfreien Flüssigkeit bestimmen.

5. Die Stefanschen Tabellen zur Berechnung der Diffusionskonstante.

Zur Berechnung der Versuche Grahams[7]) und zum Vergleich der Ergebnisse Grahams mit den Forderungen der Theorie Ficks (l. c.) hat Stefan[8]) Tabellen aufgestellt, die über ihren anfänglichen Zweck

[1]) H. Bechhold und Ziegler, Ann. d. Phys. (4) **20**, 904 (1906).
[2]) R. O. Herzog und A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 450 (1914).
[3]) R. Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 430 (1925).
[4]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 18 (Dresden 1920).
[5]) R. O. Herzog und A. Polotzky, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 450 (1914).
[6]) S. Arrhenius, Immunitätschemie, 17 (Leipzig 1907).
[7]) Th. Graham, Phil. Trans. 138, 1861; Phil. Mag. (4) **33**, 204, 209, 368 (1862).
[8]) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **79**, II, 184 (1879).

hinaus von vielen Autoren allgemein benutzt worden. Es handelt sich hierbei um folgendes: Bisher ist dargelegt worden, daß man aus dem Weg, den die Teilchen zurückgelegt haben, den Diffusionskoeffizienten errechnet als Quotient von Weg/Zeit. Wie erwähnt, ist es manchmal sehr schwer, die letzten weitest diffundierten Spuren des Stoffes festzustellen. So z. B. wenn man nach Öholm[1]) die Diffusionssäule in 4 Teile zerlegt usw. In solchen Fällen kann man aus der Verteilung des Stoffes in den verschiedenen Schichten, also aus dem Konzentrationsgefälle, den Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Stefanschen Tafeln bestimmen. Auf die theoretischen Erwägungen, die zur Aufstellung der Tafeln geführt haben, sei hier nicht näher eingegangen.

In diesen Tafeln ist angenommen, daß 10000 Gewichtsteile des diffundierenden Materials in allen Schichten zusammen vorhanden sind. Man sucht nun in der Tafel die Zahlenreihe heraus, die dem im einzelnen Falle bestimmten Konzentrationsgefälle entsprechen, und findet über der Zahlenreihe dann die Größe $\frac{h}{2\sqrt{\mathfrak{D}t}}$ angegeben; hierin bedeutet h die Höhe der untergegossenen Schicht der konzentrierten Lösung

[1]) L. W. Öholm, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 311 (1905).

Tabelle

Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus

	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28
1	1110	1217	1322	1147	1530	1631	1732	1829	1927	2023	2117	2299	2473	2640	2799
2	1089	1188	1286	1381	1474	1564	1651	1736	1817	1895	1970	2112	2243	2361	2468
1 + 2	2199	2405	2608	2808	3004	3195	3383	3565	3744	3918	4087	4411	4716	5001	5267
3	1046	1134	1217	1295	1369	1437	1501	1560	1614	1664	1708	1784	1843	1888	1918
4	988	1057	1120	1176	1225	1266	1301	1331	1352	1368	1378	1384	1373	1348	1312
5	915	963	1003	1034	1056	1069	1075	1074	1067	1054	1035	986	926	858	787
6	830	857	873	880	877	866	847	823	793	760	723	645	565	486	413
7	740	744	740	725	704	672	638	597	556	513	470	387	311	245	190
8	647	632	609	579	541	500	456	411	367	324	284	213	155	109	76
9	556	526	490	447	402	356	311	268	228	192	159	106	69	43	26
10	471	428	382	334	288	244	202	164	133	106	83	49	28	15	8
11	394	342	291	243	199	159	125	97	74	55	40	21	10	5	2
12	327	269	217	172	133	100	74	54	38	27	18	8	3	1	1
13	272	210	160	118	86	60	42	28	19	12	8	3	1		
14	229	167	120	82	55	36	22	15	9	5	3	1			
15	201	138	91	58	36	23	12	7	4	2	1				
16	187	123	79	48	28	15	9	4	3	1					

des Stoffes, dessen Diffusion gemessen werden soll, $\mathfrak{D}$ den Diffusionskoeffizienten und t die Diffusionszeit in Tagen. Ein Beispiel möge dieses erläutern: In einem Zylinder ist unter eine Wassersäule eine Schicht von 2 cm Höhe, enthaltend 30 g Salz, geschichtet worden. In einer Höhe von 16—20 cm ist am Ende der Diffusionszeit t eine Schicht abgehebert worden, die 0,56 g Salz enthält. Der Diffusionskoeffizient errechnet sich folgendermaßen: 30 g Salz entsprechen 10000; 0,56 entsprechen dann 187. In der Tabelle befindet sich für die sechste Schicht 193 für 0,36 und 157 für 0,38; interpoliert man, so erhält man die Zahlengröße 0,376 für den Wert $\frac{h}{2\sqrt{\mathfrak{D}t}}$, woraus sich $\mathfrak{D}$ leicht errechnen läßt.

§ 18. Die dispersoidanalytischen Dialyseverfahren.

1. Allgemeines.

Eine Mittelstellung zwischen der Diffusion und der Ultrafiltration nimmt in gewisser Weise die Dialyse ein. Man versteht unter Dialyse die Wanderung von dispersen Teilchen durch eine Membran in ein Medium hinein; die spontane Fortbewegung erinnert an die Diffusion, der Durchtritt durch Membrane an die Ultrafiltration. Aber auch bei der Gallert-

49.

dem Konzentrationsgefälle nach J. Stefan.

0,30	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,58	0,60
2950	3093	3228	3355	3475	3587	3692	3790	3881	3966	4045	4118	4186	4249	4307	4361
2566	2653	2732	2802	2866	2923	2974	3021	3064	3103	3139	3173	3204	3234	3262	3289
5516	5746	5960	6157	6341	6510	6666	6811	6945	7069	7184	7291	7390	7483	7569	7650
1938	1948	1949	1944	1934	1920	1903	1882	1863	1841	1820	1795	1771	1747	1724	1700
1263	1218	1165	1110	1056	1000	946	894	843	794	746	701	658	617	578	541
715	646	579	517	459	406	358	314	275	240	208	180	156	134	115	98
347	289	238	193	157	127	101	80	63	49	38	30	23	17	13	10
144	110	80	59	42	30	21	15	10	7	4	3	2	1	1	
51	35	22	14	9	5	3	2	1	1						
15	9	5	3	1	1										
4	2	1													
1															

diffusion handelte es sich um spontane Einwanderung in eine Gallerte. Zunächst kann man — cum grano salis — die Dialyse als eine Gallertdiffusion auffassen, bei welcher die Gallerte zweidimensional verwendet wird und bei welcher — und das ist der Hauptunterschied — der Konzentrationsabfall des diffundierenden Anteils innerhalb der Gallerte bis zur Größe 0 geht, d. h. in dem Medium, in das der durch die Membran diffundierende Anteil gelangt, soll praktisch die diffundierende Substanz nicht vorhanden sein; dies wird durch möglichst ununterbrochene Erneuerung der Flüssigkeit, in die hinein die Stoffe diffundieren, erreicht.

Es ist in den vorhergehenden Abschnitten bereits dargelegt, bei welcher Größe die Teilchen diffundieren und durch Membrane hindurchgehen; es sind dies vorwiegend Teilchen mit Radien von einigen $\mu\mu$ und weniger, also vorwiegend die sog. molekulardispersen Systeme und solche kolloiddisperse, deren Dispersitätsgrad der Größenordnung großer Moleküle nahesteht.

Aus der oben gegebenen Zusammenstellung geht nun ohne weiteres hervor, wann die einzelnen Methoden der Ultrafiltration, Diffusion und Dialyse anzuwenden sind. Handelt es sich darum, den kolloiden Anteil eines Systems nach der Dispersoidanalyse weiter zu verwenden, so muß man die Diffusiometrie gegen Gallerten oder die Dialyse anwenden; will man hingegen den molekulardispersen Anteil möglichst unverändert haben, so muß man ultrafiltrieren.

Ein praktischer Unterschied, der früher oft ins Gewicht fiel, ist ferner der, daß die Ultrafiltration bis vor einigen Jahren nur mit Apparaten vorzunehmen war, die nicht in den gewöhnlichen Laboratorien vorhanden zu sein pflegten, die Dialyse hingegen mit den einfachsten Mitteln auszuführen ist. Dieser Unterschied in der Praxis der Diffusiometrie besteht seit der Erfindung der Spontan-Ultrafilter von Wo. Ostwald[1]) nicht mehr.

Die Dialyse hat im Gegensatz zu der Diffusion, die nur dispersoidanalytischen Zwecken dient, stets zwei Aufgaben gehabt. Freundlich[2]) schreibt über die Dialyse: „Man verwendet sie . . ., wenn man eine kolloide Lösung als solche erkennen und wenn man sie von gelösten Verunreinigungen befreien will.“ Es ist unbestreitbar, daß die großen und vorteilhaftesten Anwendungsmöglichkeiten auf dem zweitgenannten, dem präparativen Gebiet liegen. Ihre Bedeutung als dispersoidanalytisches Hilfsmittel tritt demgegenüber stark zurück.

Über den Wirkungsgrad der Dialyse gegenüber anderen Trennungsverfahren geben theoretische Untersuchungen Aufschluß, die Heymann[3]) angestellt hat. Hiernach läßt sich ein Elektrolyt aus einem Sol durch Elektrodialyse und Elektroultrafiltration etwa hundertmal schneller ent-

[1]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 4. Aufl. (Dresden 1922).

[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 515 (Leipzig 1922).

[3]) E. Heymann, Zeitschr. phys. Chem. **118**, 65 (1925).

fernen als durch seine Dialyse und etwa zehnmal schneller als durch seine Ultrafiltration. Der Wirkungsgrad der Dialyse zu dem der Ultrafiltration verhält sich demnach etwa wie 1:10. Dies ist wichtig, wenn es sich — wie bei allen Dispersoidanalysen — darum handelt, die diffusible Phase quantitativ zu entfernen. Die erwähnte Elektrodialyse und Elektroultrafiltration sind, nach dem Wissen des Verfassers, wohl noch nicht dispersoidanalytisch verwendet worden.

2. Methodisches.

Da die Dialyse und die Ultrafiltration die Verwendung der Membrane gemeinsam haben, sind die meisten Herstellungsmethoden für Membrane bei den Ultrafiltern bereits besprochen worden; aus diesem Grunde sind hier nur die Abweichungen von den dort beschriebenen Methoden (s. S. 148—165) zu erörtern.

Die Dialyse ist die erste dispersoidanalytische Methode gewesen; die Erkennung der wahren Ursache der „Semipermeabilität" des Pergamentpapiers im Dialyseversuch führte Graham[1]) zur Aufstellung des Begriffs der Kolloide. Während, wie auf S. 148 erörtert wurde, das echte und das künstliche Pergament sich als Ultrafilter nicht eignet, wird es als Dialysator vielfach verwendet. Graham bediente sich einer einfachen Apparatur, die in Fig. 83 wiedergegeben ist: „Befeuchtet, läßt sich das Pergamentpapier leicht über einen leichten Holzreif spannen, oder besser über einen aus Guttapercha angefertigten, 2 Zoll Tiefe und 8—10 Zoll Durchmesser habenden Reif, so daß ein siebförmiges Gefäß entsteht. Die Pergamentpapierscheibe muß im Durchmesser 3—4 Zoll größer sein als der Reif, um sich diesem gut anlegen zu lassen; sie kann um denselben mittels Schnur oder mittels elastischen Bandes befestigt werden, sollte aber nicht ganz fest daran angezogen sein. Das Pergament darf aber nicht porös sein; daß es frei ist von Fehlstellen, läßt sich in der Art ermitteln, daß man es auf der oberen Seite mit reinem Wasser befeuchtet und zusieht, ob sich an der unteren Seite nicht feuchte Stellen zeigen. Solchen Fehlstellen läßt sich durch Auftragen von flüssigem Eiweiß und nachheriges Koagulieren derselben durch Erwärmen nachhelfen. Herr de la Rue empfiehlt die Anwendung von Eiweiß zum Vereinigen von Pergamentpapier, und es lassen sich auf diese Weise Zellen und Beutel anfertigen, die für dialytische Versuche sehr nützlich sind. Die gemischte Lösung, welche dialysiert werden soll, wird in den

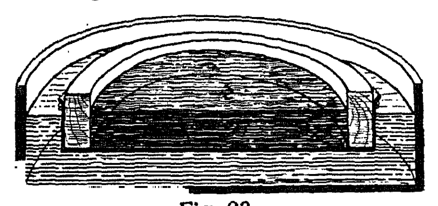


Fig. 83.
Der Th. Grahamsche Dialysator.
Erklärung im Text.

[1]) Th. Graham, Phil. Trans. **1861**, 183; Ann. d. Chem. u. Pharm. **121**, 1 (1862).

Reif auf das Pergamentpapier gegossen, so daß sie auf demselben eine nicht tiefe, etwa $^1/_2$ Zoll hohe Schicht bildet. Die sie enthaltende Vorrichtung (den Dialysator) läßt man dann in einem eine beträchtliche Menge Wasser enthaltenden Gefäß schwimmen, so daß die diffusiblen Substanzen aus der gemischten Lösung austreten können" (Graham).

Eine andere Art von Dialysatoren aus Pergamentpapier beschrieb Wo. Ostwald[1]): „Man versieht eine kreisrunde Scheibe von Pergamentpapier am Rande mit Löchern (z. B. mit einem Brieflocher) und zieht durch diese Löcher einen bzw. zwei Fäden nach dem Prinzip der Tabaksbeutel. Nach Anfeuchten des Papiers läßt sich der Beutel z. B. über dem Boden eines Erlenmeyers durch Anziehen der Fäden schließen." Ferner kann man die käuflichen Pergamenthülsen[2]) als Dialysatoren benutzen.


Fig. 84. Dialysator nach G. Malfitano. Erklärung im Text.

Zuverlässiger und mit konstanterer Porenweite sind die Kollodiumdialysatoren. Es seien an dieser Stelle nur zwei Arten besprochen. Malfitano[3]) „benutzte zur Herstellung seiner Kollodiumsäcke Glasröhren von nebenstehend abgebildeter Gestalt (Fig. 84), die er zum gleichmäßigen Trocknen an einen Motor gespannt rotieren läßt. Der kuglige Wulst hat den Zweck, ein leichtes Umklappen des Randes zu erzielen. Nachdem rund um den Äquator der Kugel die Kollodiumhaut durch einen Messerschnitt losgetrennt ist (←), wird sie vorsichtig vom Glas abgelöst, umgeklappt und gewissermaßen die Haut über die Ohren gezogen, so daß das Innere nach außen kommt, oder man klappt die Ränder über ein größeres Glasrohr, aus dem man die Luft saugt; dadurch löst sich die Haut von dem Kugelrohr". Diese dünnen Kollodiumhäutchen sind außerordentlich empfindlich; aus diesem Grunde hat Wo. Ostwald auch für Dialysatorhülsen die gleiche Methode erprobt und empfohlen, die auf S. 158 als Herstellungsmethode der sog. Spontanultrafilter beschrieben ist. Es handelt sich hierbei um die Vermeidung der Imprägnation des als Stütze dienenden Filtrierpapiers. Man befeuchtet das Papier und gießt erst eine Kollodiumschicht als „Trägerschicht", nach einiger Zeit eine zweite Schicht darauf, die nun ultradicht ist. (Einzelheiten der Methodik s. S. 160.) Gießt man die Kollodiummembran in sog. Extraktionshülsen, die sich hierfür sehr gut eignen, so hat man

---

1) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 4. Aufl., 22 (Dresden 1922).

2) Am besten die zur Ausführung der Abderhaldenschen Reaktion von Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.), hergestellten Pergamenthülsen.

3) G. Malfitano, zitiert nach H. Bechhold, Koll. i. Biol. u. Med., 4. Aufl., 100 (Dresden 1922).

besonders darauf zu achten, daß am Boden der Hülse kein Tropfen der Kollodiumlösung zurückbleibt, weil dann an dieser Stelle die Dialysatorhülse undicht wird. Dies wird leicht durch Schräghalten der Hülse (mit der Öffnung nach unten) während des Trocknens erreicht.

3. Apparaturen.

Die Dialyse als präparative Maßnahme wird am wirksamsten so angestellt, daß man gegen fließendes Außenwasser dialysiert. Man muß in diesem Falle natürlich auf die quantitative Ermittlung des diffundierenden Anteils verzichten. Aus diesem Grunde muß man bei der dispersoidanalytischen Dialyse versuchen, mit möglichst wenig Außenwasser auszukommen. In dem Fall, daß die Außenflüssigkeit das gleiche Volumen hat wie die Innenflüssigkeit, werden durch fünfmaligen Wasserwechsel (vorausgesetzt, daß dieser immer erst dann erfolgt, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat) nur $96^7/_8$% des dialysierbaren Anteils entfernt. Ein fünfmaliger Wasserwechsel ergibt aber bereits ein beträchtliches Flüssigkeitsvolumen, in dem die Analyse bei geringer Menge von dialysablen, d. h. molekulardispersen Substanzen schon auf Schwierigkeiten stoßen kann.

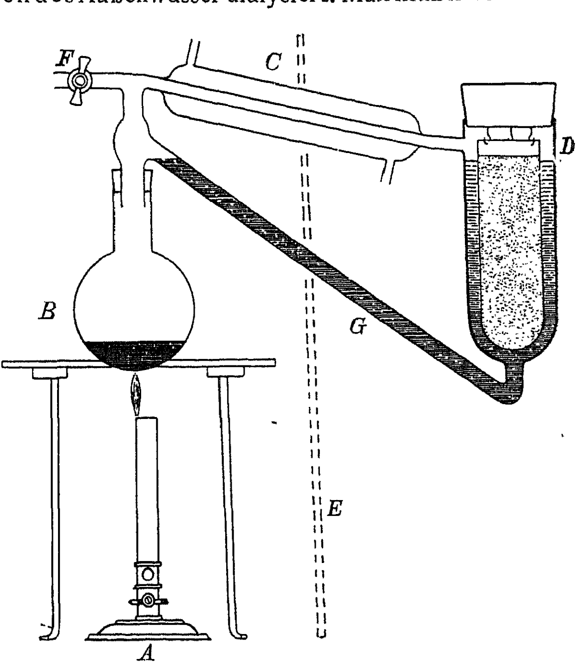


Fig. 85. Kontinuierlicher Dialysationsapparat (nach H. Mann — F.-V. v. Hahn).

A = Gasbrenner mit Sparflamme; *B* = Rundkolben; *C* = Liebig-Kühler; *D* = Dialyse-Gefäß mit Gummistopfen verschlossen, an dem eine Extraktionshülse, die als Dialysator nach Ostwald verwendet wird, hängt. *G* = Überlaufrohr; *E* = Asbestplatte zur Vermeidung direkter Erwärmung des Dialysegefäßes. *F* = Hahn, der nach Evakuieren der Apparatur zu schließen ist.

Aus diesem Grunde eignen sich hauptsächlich solche Apparaturen zur dispersoidanalytischen Dialyse, bei denen eine Dialyse mit dauerndem Frischwasserstrom vorgenommen werden kann, wobei möglichst kleine Wassermengen, die immer wieder durch Destillation zu reinigen sind, zur Anwendung kommen. Einen solchen Apparat beschrieb zuerst

Kopaczewski[1]). Es handelt sich um einen Extraktionsapparat nach Soxhlet; unterschieden ist der Apparat von diesem dadurch, daß das Destillat nicht in die Hülse tropft, sondern an den Wänden herabfließt. Nach den Erfahrungen des Verfassers mit ähnlichen Apparaten hat der Dialysationsapparat Kopaczewskis den Nachteil, daß das zu dialysierende System, da es sich über der Wärmequelle befindet, etwas mit erhitzt wird. Dies wird bei einem Extraktionsapparat vermieden, den Mann[2]) angegeben und v. Hahn[3]) zuerst als kontinuierlichen Dialysationsapparat benutzt hat. Dieser Apparat (Fig. 85) hat gegenüber den Soxhletschen Extraktionsapparaten den Vorteil, daß Kochgefäß und Extraktions- bzw. Dialysiergefäß räumlich getrennt sind. Wärmestrahlen hält eine in der Fig. 85 als punktierte Linie angedeutete Asbestplatte zurück; ein weiterer Vorteil ist, daß die gesamte Apparatur evakuiert werden kann; man vermeidet durch die hierdurch erfolgende Herabsetzung des Siedepunktes zu starke Erhitzung, die evtl. zu Zusetzungen des Dialysates führen kann. Mit dieser Apparatur kann man bei Anwendung der Sparflamme eines Bunsenbrenners tagelang mit einem kleinen Wasservolumen in strömendem destillierten Wasser dialysieren.

4. Anwendungsgebiet.

Zunächst wird die Dialyse vor allem zur qualitativen Dispersoidanalyse zu verwenden sein d. h. zur Entscheidung der Frage, ob eine disperse Lösung kolloid oder molekular ist. Wie man aber die Membranen zur Ultrafiltration durch Variation der Herstellungsmethode in bezug auf die Durchlässigkeit fein abstufen kann, so kann man natürlich ein Gleiches tun, wenn die Membranen als Dialysatoren verwendet werden sollen. Über die Abstufungen siehe § 13. Selbstverständlich muß man in jedem Fall die Membran eichen, wozu sich insbesondere Farbstofflösungen eignen. Handelt es sich um qualitativ dispersoidanalytische Dialyse, so verwendet man einprozentige Lösungen von Nachtblau, Kongorot oder Hämoglobin; für quantitativ dispersoidanalytische Dialyse sind die in der Tabelle 39 (S. 174) angeführten Systeme anzuwenden.

---

[1]) W. Kopaczewski, zitiert nach H. Bechhold, Koll. in Biol. u. Medizin, 4. Aufl., 101 (Dresden 1922).
[2]) H. Mann, Journ. f. biol. Chem. **44**, 207 (1910).
[3]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 200 (1922).

Viertes Kapitel.

Die dispersoidanalytische Anwendung des Stokesschen Gesetzes.

§ 19. Die Theorie des Stokesschen Gesetzes.

1. Die Grundform des Stokesschen Gesetzes.

Im Jahre 1851 untersuchte G. G. Stokes das Problem der „langsamen" stationären Bewegungen einer Kugel in einer unbegrenzten, inkompressiblen zähen Flüssigkeit unter dem Einfluß einer konstanten Kraft. Die Arbeit, die von der Bewegung von Pendeln handelt[1]), hat in späterer Zeit eine außergewöhnliche Bedeutung erhalten, vor allem, da mit Hilfe der in ihr entwickelten sogenannten Stokesschen Formel Berechnungen der Avogadroschen Zahl, des Elementarquantums usw. vorgenommen wurden. Aus diesem Grunde existiert eine sehr große Zahl von Untersuchungen, die sich mit ihrer Gültigkeit, den Grenzen ihres Anwendungsgebietes usw. beschäftigen. Im Zusammenhang dieses Handbuches gebührt der Stokesschen Formel eine besonders eingehende Würdigung, weil mit ihrer Hilfe nicht nur der Dispersitätsgrad errechnet werden kann, sondern auch von zahlreichen Untersuchern ermittelt worden ist, so daß ein großes Datenmaterial bereits vorliegt. Eine ausführliche Besprechung des Stokesschen Gesetzes ist aber auch aus einem anderen Grunde besonders nötig: während sich z. B. bei Anwendung der Zsigmondyschen Methode der ultramikroskopischen Teilchengrößenbestimmung die Bearbeiter meist sehr gründlich mit den Fehlerquellen auseinanderzusetzen pflegen, ist dies bei Anwendung des Stokesschen Gesetzes meist nicht der Fall. Es ist im folgenden Abschnitt auseinanderzusetzen, wieviel Bedingungen einzuhalten sind, wenn die Werte, die mittels der Fallgeschwindigkeit nach Stokes errechnet werden, auch den wirklichen Tatsachen entsprechen sollen; und es ist bereits an dieser Stelle zu betonen, daß es sicher nicht leichter ist, diese Bedingungen zu realisieren, als z. B. diejenigen der erwähnten Zsigmondyschen ultramikroskopischen Methode.

---

[1]) G. G. Stokes, Cambr. Trans. 9, 5, 8 (1851); Math. and Physic. Papers 3, 59 (1851).

Stokes bestimmte zunächst den Widerstand, den die Flüssigkeit einer bewegten Kugel entgegensetzt, und fand für den Widerstandkoeffizienten W die Formel

$$W = 6\pi\eta a,$$

worin η die Viskosität des Mediums und a der Radius der Kugel ist. Diese Formel ist allgemein unter dem Namen des Stokesschen Gesetzes bekannt. Auf die mathematische Ableitung soll in diesem Zusammenhang zunächst nicht näher eingegangen werden; es sei auf die einfache Ableitung von Kirchhoff[1]) verwiesen, ferner auf eine allgemeinere Methode durch Entwicklung in einer Reihe von räumlichen Kugelfunktionen von Lamb[2]); andere Lösungsmöglichkeiten wurden von Boussinesq[3]); Noether[4]), Oseen[5]) u. a. entwickelt.

Diese Formel ist neuerdings unter anderen von Robinson[6]) auf Grund exakter Versuche modifiziert worden. Die Formel nach diesem Autor lautet:

$$\frac{dH}{d\Theta} = \frac{K l_2 (D - D_{fl})}{Z},$$

worin H die Höhe der Schlammschicht, Θ die Absetzungsdauer, K eine Konstante, gegeben durch die Form der festen Partikel, l der mittlere Durchmesser der Partikel (a in der Stokesschen Formel bedeutet den Radius!) und Z die relative Viskosität der Suspension (η ist die absolute Viskosität des Fallmediums) bedeutet.

Da also zunächst die Anwendungen des Stokesschen Gesetzes im Zusammenhang mit der Gravitation abgehandelt werden sollen, so ist als erstes die bekannteste Spezialform der oben genannten Gleichung anzuführen, die die Geschwindigkeit V einer unter dem Einfluß der Schwerkraft $\left(\frac{4}{3}\pi a^2 (D - D_{fl})\, g\right)$ fallenden Kugel von der Dichte D in einem zähen Medium von der Dichte D_{fl} angibt:

$$V = \frac{2}{9} a^2 g \frac{D - D_{fl}}{\eta}$$

oder nach a aufgelöst, lautet die Formel:

$$a = \sqrt{\frac{9}{2} V \cdot \frac{1}{g} \cdot \eta \cdot \frac{1}{D - D_{fl}}}.$$

---

[1]) G. Kirchhoff, Vorl. über math. Phys., 4. Aufl., 1, 378 (Leipzig 1897).

[2]) H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik, deutsch von H. Friedel, §§ 94, 95, S. 325 (Leipzig 1907).

[3]) J. Boussinesq, Ann. de Chim. et de Phys. **29**, 394, 357, 364 (1913); Beibl. d. Phys. **37**, 1357 (1913).

[4]) F. Noether, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **62**, 1 (1913).

[5]) C. W. Oseen, Arch. för Math. Astr. och Fysik **6**, Nr. 29 (1910); **7**, Nr. 9 bis 12 (1911).

[6]) C. S. Robinson, Ind. and Engin. Chem. **18**, 869 (1926).

2. Der Cunninghamsche Zusatzfaktor.

Wie später auseinandergesetzt werden wird, ist die Gültigkeit der Stokesschen Formel nur dann gewährleistet, wenn die fallenden Teilchen groß sind im Verhältnis zu den Molekülen des Mediums, denn im entgegengesetzten Fall läßt sich die atomale Diskontinuität des Mediums nicht vernachlässigen. Zur Korrektur dieses Fehlers hat Cunningham[1]) eine Formel abgeleitet, die in ihrer gebräuchlichsten Form lautet:

$$V = \frac{2}{9} \frac{a^2 (D - D_{fl}) g}{\eta} \left(1 + A \frac{l}{a}\right).$$

Sie unterscheidet sich also von der Stokesschen Formel nur durch das Zusatzglied $\left(1 + A \frac{l}{a}\right)$, worin l die mittlere freie Weglänge der Moleküle des Fallmediums und A eine Konstante ist, die einen verschiedenen Wert hat, je nachdem, ob die Stöße der Moleküle des Mediums an die dispersen Teilchen elastisch oder unelastisch erfolgen. Cunningham gibt für die Sedimentation im Gasraum dem Faktor A den Zahlenwert 1,63 an; unter der Voraussetzung, daß alle Moleküle elastisch reflektiert werden, hat der Faktor (siehe z. B. auch Freundlich)[2]) den Wert 0,805; der Cunninghamsche Wert 1,63 erscheint jedoch den experimentell ermittelten Verhältnissen meist näher zu kommen. Wenn man den Faktor $A = 1{,}63$ setzt, so ergibt die Formel, „daß die Grenzgeschwindigkeit eines fallenden Teilchens gegenüber dem Wert, der durch die Stokessche Formel ausgedrückt wird, im Verhältnis $\left(1 + 1{,}63 \frac{l}{a}\right) : 1$ größer wird. Für ein gegebenes Gas würde dieses Verhältnis von der Einheit um einen Betrag abweichen, der der Dichte umgekehrt proportional ist (Cunningham)". Cunningham stellte die Formel auf für die Berechnung der Sedimentation von Nebelteilchen in Luft. In diesem Falle ist $A = 1{,}63$; $l = 0{,}9 \cdot 10^{-5}$ für Luft bei normalem Druck und normaler Temperatur.

Bei welchen Systemen nun die Cunninghamsche Gleichung der Stokesschen vorzuziehen ist, ergibt weiter ein Zahlenbeispiel Cunninghams. In einem Versuch über die Sedimentation von Nebeltröpfchen hatten diese einen Radius $a = 0{,}15\,\mu$. Unter den gegebenen Umständen hat das Zusatzglied den Wert 1,981, d. h. die Fallgeschwindigkeit ist fast doppelt so groß wie die nach der Stokesschen Formel zu errechnende; in diesem Falle muß man also die Cunninghamsche Korrektur berücksichtigen. Bei den Versuchen Zelenys über die Sedimentation von Pollenkörnern haben die kleinsten Teilchen 2,1 μ Radius, hier hat das Zusatzglied die Größe 1,07; hierbei ist die Abweichung von dem nach Stokes

---

[1]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London A **83**, 357 (1910).
[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 1077 (Leipzig 1922).

gefundenen Wert also 7%; da die Empfindlichkeit vieler der gebräuchlichen Methoden der Sedimentationsbestimmungen in der gleichen Größenordnung liegt, wird man hier oft schon ohne diese Korrektur auskommen. Die folgende Tabelle zeigt die Größe des Zusatzgliedes der Cunninghamschen Gleichung und die Abweichung in Prozenten von der Fallgeschwindigkeit nach der Stokesschen Formel für die freie Sedimentation in Luft von normaler Temperatur und normalem Druck (v. Hahn).

Tabelle 50.

Die Auswirkung der Cunninghamschen Korrektur bei verschiedenem Dispersitätsgrad (v. Hahn).

Teilchengröße in μ	Cunninghamsches Zusatzglied	Die Cunninghamsche Korrektur verkleinert die nach Stokes ausgerechnete Teilchengröße um: %
0,05	3,934	293
0,1	2,467	147
0,3	1,489	49
0,7	1,210	21
1,0	1,147	15
1,5	1,098	10
2,0	1,073	7
2,5	1,059	8
3,0	1,049	5
4,0	1,037	4
5,0	1,029	3
7,5	1,020	2
10,0	1,015	1,5

Da die freie Weglänge der Moleküle im flüssigen Aggregatzustand um mehrere Dezimalen kleiner ist, sind bei Sedimentationsversuchen in Flüssigkeiten die Abweichungen durchaus zu vernachlässigen, da der Cunninghamsche Zusatzfaktor dann nahezu gleich 1 ist.

Zur Kritik dieser Formeln von Stokes und Cunningham ist eine Untersuchung von Weiß[1]) anzuführen; mit der Ablehnung der beiden Formeln dürfte der Autor allerdings ziemlich isoliert dastehen. Weiß setzt zunächst die Gültigkeit der Einsteinschen[2]) Gleichung

$$\frac{\Delta^2}{t} = \frac{2\,R\,T}{N_0} \cdot B$$

voraus (worin Δ^2 das quadratische Mittel der Verschiebung Δ in der Zeit t, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, N_0 die Loschmidtsche Zahl und B die Beweglichkeit der Teilchen ist). Wenn aber diese Gleichung,

[1]) E. Weiß, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 120, IIa, 1030 (1911).
[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 19, 378 (1906).

„die theoretisch und experimentell viel sicherer begründet ist“ als die Stokessche und Cunninghamsche Formel, richtig ist, so kann nach Weiß bei den Dimensionen seiner Silberpartikel (0,1—2,3 μ) „weder die Stokessche noch die Cunninghamsche Formel auf die Bewegung dieser kleinsten Teilchen anwendbar“ sein. Weiter zeigte sich das merkwürdige Ergebnis, daß die Werte nach der Cunninghamschen Formel noch schlechter mit den experimentellen Massen übereinstimmten als die nach Stokes ausgerechneten.

3. Die Bedingungen für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes.

Unter Berücksichtigung von Untersuchungen Arnolds[1]), der als erster Bedingungen für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes aufstellte, faßte Weyssenhoff[2]) die Voraussetzungen, die dem Stokesschen Gesetz zugrunde liegen, folgendermaßen zusammen:

A. Annahme einer inkompressiblen, zähen Flüssigkeit im Sinne der Hydrodynamik.
B. „Langsamkeit“ der Bewegung.
C. Unbegrenztheit der Flüssigkeit.
D. Stationärer Bewegungszustand.
E. Kugelgestalt des sich bewegenden Körpers.
F. Verschwinden der Gleitung zwischen Kugel und Flüssigkeit.
G. Voraussetzung, daß die Kugel ein fester Körper ist.

Hierzu kommt noch eine weitere Bedingung, die aus den Untersuchungen von Gerlach[3]) hervorgeht, nämlich

H. Berücksichtigung einer Dampfhülle bei der Sedimentation in gasförmigem Medium.

Diese Bedingungen sind im folgenden einzeln zu diskutieren; es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß ihre Berücksichtigung unbedingt bei der Auswertung experimenteller Befunde zu fordern ist, da oft große Abweichungen bei Außerachtlassung der Voraussetzungen möglich sind, die sowohl theoretisch zu formulieren, als auch praktisch zu beweisen sind. Die folgenden Ausführungen sind im engen Anschluß an die Untersuchungen Weyssenhoffs wiedergegeben, sowie unter Benutzung der Ausführungen von Lorenz[4]) über diese Materie.

A. Es muß eine inkompressible, zähe Flüssigkeit im Sinne der Hydrodynamik vorhanden sein.

Wenn man die Stokessche Formel zunächst in den Systemen anwendet, für die sie aufgestellt ist, nämlich in solchen mit flüssiger disperser

[1]) H. D. Arnold, Philos. Magaz. **22**, 755 (1911).
[2]) J. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. (4) **62**, 1 (1920).
[3]) W. Gerlach, Phys. Zeitschr. **20**, 298 (1919).
[4]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 197 ff. (Leipzig 1922).

Phase, hat man sich kaum um die Erfüllung dieser ersten Forderungen zu kümmern. „Auf das Größenverhältnis der fallenden Teilchen zu den Molekülen des Mediums ist allerdings Rücksicht zu nehmen, denn die Annahme einer Flüssigkeit im Sinne der Hydrodynamik impliziert die Vernachlässigung der atomalen Diskontinuitäten des Mediums, in welchem sich die Kugel bewegt, was nur dann gerechtfertigt ist, wenn die Dimensionen der Kugeln groß sind im Vergleich zu den Maßstäben der atomischen Struktur dieses Mediums" (Weyssenhoff).

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Sedimentation, auf die die Stokessche Formel angewandt werden soll, nicht im flüssigen, sondern im gasförmigen Medium stattfindet; denn hier ist zunächst die Forderung der „inkompressiblen, zähen Flüssigkeit" nicht realisierbar. Auf die dann anzustellenden Erwägungen wird auf S. 268 eingegangen werden.

B. Die Bewegung muß langsam sein.

Es ist eine bekannte Tatsache, die hier nicht näher zu erörtern ist, daß der Einfluß der Trägheitsglieder der hydrodynamischen Grundgleichung immer größer wird, je schneller die Bewegung ist; diese Trägheitsglieder müssen jedoch — wenigstens praktisch — aus der Stokesschen Formel verschwinden. „Wir wissen, daß die Erscheinungen bei zunehmender Geschwindigkeit der Kugel immer komplizierter werden" (Weyssenhoff). Selbstverständlich setzt das Stokessche Gesetz eine weitgehend ruhende Flüssigkeit als Fallmedium voraus. Von schnell fallenden Kugeln wird aber nach Lamb[1]) eine regellose, wirbelnde Bewegung in einer Flüssigkeitsschicht nahe bei dem Körper erzeugt und eine sich ausbreitende Schleppe von Wirbeln zurückgelassen, während die Bewegung in einiger Entfernung seitlich von der Kugel verhältnismäßig sanft und gleichförmig vor sich geht.

Nun ist der Begriff der „Langsamkeit" zunächst ein relativer. Weyssenhoff zeigte, daß man mit theoretischen Erwägungen nur im gewissen Sinne zu einer Definition der Grenzbedingungen für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes in dieser Hinsicht kommen kann. Rayleigh[2]) hat zuerst aus den Navier-Poissonschen Bewegungsgleichungen die Bedingungen für die „Langsamkeit" der Bewegung beim Stokesschen Gesetz abgeleitet. Seine Formel lautet:

$$R = \frac{a \cdot D \cdot V}{\eta} < 1;$$

hierin ist R die sog. Reynoldsche Zahl, die auch für den Eintritt der Turbulenz maßgebend ist, a der Radius, D die Dichte, V die Geschwindigkeit des fallenden Teilchens, η die Viskosität des Mediums. „Mehr kann

[1]) H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik, 736.

[2]) Lord Rayleigh, Philos. Magaz. 36, 365 (1893).

leider die Theorie bisher nicht aussagen, doch ist zu bemerken, daß diese Forderung mit wachsendem Radius der Kugeln immer weniger erfüllt ist" (Lorenz), nämlich bei gleichbleibender Viskosität. Da es sich nun aber darum handelt, die von Weyssenhoff aufgeworfene Frage: „Unterhalb welcher Grenze muß R liegen, damit man bei der Anwendung der Stokesschen Formel sicher sein kann, keine größeren Fehler als so und so viel Prozent zu begehen?" praktisch zu beantworten, führt man nach dem Vorgehen Allens[1]) einen sog. „kritischen Radius" ein, a_K, für den die Beziehung gilt: $\frac{a_K \cdot D \cdot V}{\eta} = 1$; es ist aber gleichzeitig erforderlich, die in Anspruch genommenen Fehlergrenzen anzugeben.

Zur Orientierung des kritischen Radius (als Ausdruck der genügenden „Langsamkeit") seien einige Zahlen angeführt. Arnold[2]) fand bei der Untersuchung an fallenden Metallkugeln, daß das Stokessche Gesetz mit 0,5—1% Genauigkeit erfüllt wird, wenn der Radius der Kugeln kleiner als $^3/_5$ des kritischen Radius ist, also $a < 0{,}6\, a_K$. Die Ergebnisse, die Zeleny und McKeeham[3]) bei der Messung der Fallgeschwindigkeit von Wachskugeln in Luft erhielten, stimmen mit diesem Befunde überein. Zwei Beispiele von „kritischen Radien" errechnete ferner Weyssenhoff; sie sind im folgenden zusammengestellt:

Fallmedium	D der fallenden Teilchen	Kritische Radien
Wasser	2	0,011
Luft	1	0,0048

Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß das Stokessche Gesetz das System, für das Stokes die Rechnung aufgestellt hat, nämlich auf fallende Regentropfen, nicht angewendet werden kann, wohl aber z. B. auf fallende Nebeltröpfchen.

Um nun die Stokessche Gleichung auch auf die Sedimentation mit größerer Geschwindigkeit anwenden zu können, hat Oseen[4]) ein Zusatzglied zur Stokesschen Formel berechnet. Dieses lautet:

$$\left(1 + \frac{3\, D_{fl}}{8} \cdot \frac{a}{\eta} \cdot v\right),$$

worin D_{fl} die Dichte und η die Viskosität des Mediums, a den Teilchenradius bedeuten und v der absolute Betrag der Geschwindigkeit ist. Odén[5])

[1]) H. S. Allen, Philos. Magaz. **50**, 323 (1900).
[2]) H. D. Arnold, Philos. Magaz. **22**, 755 (1911).
[3]) J. Zeleny und L. M. McKeeham, Phys. Zeitschr. **11**, 78 (1911).
[4]) C. V. Oseen, Arkiv för Math. Astr. och Fysik av K. Svenska Akad. in Stockholm **6**, Nr. 29 (1910); **9**, Nr. 16 (1913).
[5]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **18**, 33 (1916).

hat die Formel Oseens nachgeprüft und als brauchbar zur Korrektur der Ergebnisse mit seiner Sedimentiervorrichtung (s. S. 291) erkannt.

C. Das flüssige Medium, in dem die Teilchen fallen, muß unbegrenzt sein.

I. Der Einfluß der Wandnähe. „Die Sachlage hierbei ist folgende: Die Trägheitsglieder beziehen sich auf eine Eigenschaft der Bewegung der Kugel, welche erst in großer Entfernung von ihr ausschlaggebend wird, dort aber selbst bei ganz kleinen Werten der Geschwindigkeit wirksam sein muß (Oseensche Korrektur). Jedoch zeigt die Theorie, daß für genügend kleine Geschwindigkeiten die Formel von Stokes den Strömungslauf richtig wiedergibt, unbeschadet der Tatsache, daß die Theorie auf Annahmen beruht, die für sehr große Entfernungen von der Kugel sicher nicht erfüllt sind. Hiermit stehen die von Lorentz[1]) ausgeführten Berechnungen über den Einfluß fester Wände auf die Stokessche Bewegung im Zusammenhang. Für Kugeln, die in einem Zylinder fallen und deren Durchmesser $^1/_{10}$ des Zylinderdurchmessers übersteigt, fand Arnold bereits Abweichung der Bewegung der Kugel vom Stokesschen Gesetze. Es treten an den Wänden Reflektionserscheinungen der Strömung ein, welche auf die Bewegung der Kugel zurückwirken. Leider hat sich gezeigt, daß es bisher nicht möglich war, diese Frage theoretisch einwandfrei zu bewältigen, selbst nicht für den Fall der Bewegung eines Teilchens zwischen zwei parallelen Ebenen, z. B. Objektträger und Deckgläschen" (nach Lorentz).

Auf die theoretischen Ableitungen von Lorentz soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie für die dispersoidanalytische Verwendung der Stokesschen Formel hinter den empirischen Formeln anderer Autoren zurückstehen, zumal da die Forderung, die für die Verwendung des Lorentzschen Annäherungsverfahrens zu erheben ist (nämlich daß die Berechnung der „reflektierten Strömung" sowohl von den bewegten Körpern untereinander, als auch von den Gefäßwänden möglich sei), in praxi nicht zu erfüllen ist.

Offenbar hat man es mit zwei verschiedenen Störungen der Fallgeschwindigkeit zu tun, nämlich mit der Einwirkung der feststehenden Gefäßwände einerseits, anderer fallender Teile andererseits. Zunächst sei der Einfluß der Gefäßwände diskutiert. Diese Erörterungen sind deshalb besonders wichtig, weil zur dispersoidanalytischen Verwendung der Stokesschen Formel vielfach mikroskopische Methoden mit engen Sedimentationskammern üblich sind, bei denen dieser Einfluß von ausschlaggebender Bedeutung sein kann. Zu diesem Behufe hat Westgren[2])

[1]) H. A. Lorentz, Ann. d. Phys. (2) **12**, 127, 660 (1881); vgl. auch die Untersuchungen von R. Ladenburg, Ann. d. Phys. (4) **23**, 447 (1907).
[2]) A. Westgren, Ann. d. Phys. (4) **52**, 308 (1917).

eine Untersuchung ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: Bezeichnet man mit F_∞ den Widerstand, den eine Kugel mit dem Radius a in dem unbegrenzten Fallmedium findet, und mit n den Abstand des Teilchens von der Gefäßwand, so gibt die von Lorentz aufgestellte Formel:

$$F = F_\infty\left(1 + \frac{9}{16}\cdot\frac{a}{n}\right).$$

Diese theoretisch abgeleitete Formel setzt eine ideale Oberfläche der Kugeln voraus. Westgren arbeitete mit Mastix- oder Gummiguttkügelchen von 6—13 μ Radius und fand hierfür folgende empirische Formel:

$$F = F_\infty\left(1 + K\frac{a^2}{n^2}\right),$$

hierin ist K eine Konstante, für die der Wert 3,4 gefunden wurde und deren Unsicherheit auf etwa 10% geschätzt werden kann.

Diese Formel gilt für den Fall, daß die Teilchen sich in der Mitte zwischen zwei Platten (etwa Objektträger und Deckglas bei horizontal gestelltem Mikroskop) befinden; im allgemeinen Fall (beliebige Stellung des Teilchens zu den Wänden) muß man nach Weyssenhoff eine etwas komplizierte Reihenentwicklung

$$F = F_\infty\left(1 + A_1\frac{a}{n} + A_2\frac{a^2}{n^2} + \ldots\right)$$

vornehmen. Die Rechnungen von Westgren wurden von Weyssenhoff einer eingehenden Kritik unterzogen; er fand bei dieser Gelegenheit, daß man sich für Radien, die kleiner sind als etwa $^1/_{10}$ der halben Entfernung der beiden Platten, zu Orientierungszwecken etwa der Formel

$$F = F_\infty\left(1 + \frac{a}{n}\right)$$

bedienen kann; diese Formel ist auch bei dispersoidanalytischen Berechnungen des Stokesschen Gesetzes mit Vorteil zu benutzen. — Die Rechnungen Westgrens wurden von Stock[1]) erweitert, der die Berechnung bis zu den Gliedern 4. Ordnung fortsetzte; er fand, daß der Widerstand, den eine Kugel, die sich in einem zähen Medium parallel zu einer ebenen Wand bewegt, in der Richtung der Bewegung erleidet, durch die Anwesenheit der Wand im Verhältnis

$$1 : \left(\frac{1}{1 - \frac{9a}{n}} - \left(\frac{a}{2n}\right)^3\left(\frac{1 + 9a}{16n}\right)\right)$$

vergrößert wird, worin wiederum a den Teilchenradius und n den Abstand von der Wand angibt.

[1]) J. Stock, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau A 19 (1911).

Während sich die Ausführungen Westgrens auf parallele ebene Wände beziehen, haben andere Autoren den Einfluß der Wandnähe auf die Fallgeschwindigkeit von Kugeln in Röhren berechnet und experimentell geprüft. Ladenburg[1]) leitete ebenfalls unter Benutzung des Lorentzschen Annäherungsverfahrens folgende Gleichung ab, die unter der Voraussetzung gültig ist, daß die Kugelgeschwindigkeit V im mittleren Drittel der Röhre gemessen wird, die als Zylinder vom Radius ϱ und der Höhe h gedacht ist:

$$\eta = \frac{2}{9}\, g\, a^2 \frac{D - D_{fl}}{V\left(1 + 2{,}4\,\frac{a}{\varrho}\right)\left(1 + 3{,}3\,\frac{a}{h}\right)},$$

worin wie bisher a der Radius, D die Dichte des fallenden Teilchens, η die Viskosität und D_{fl} die Dichte des Mediums bedeutet; g ist die Gravitationskonstante. Ladenburg[2]) zeigte durch experimentelle Untersuchungen an Stahlkugeln von 0,1—0,2 cm Radius, die in einer sehr zähen Flüssigkeit — Lösung von Kolophonium in Terpentinöl (η etwa gleich 1300, also rund 100000 mal größer als bei Wasser von 10° C [zit. nach Weyssenhoff, l. c.]) — schwebten, daß die nach der Stokesschen Formel berechnete „Reibungskonstante" bei Anwendung verschiedener Gefäße zwischen 1681 und 1396 schwankte (wobei ein merklich hemmender Einfluß der Wände auch dann noch zu bemerken war, wenn die Dimensionen der Gefäße die der fallenden Kugel um fast das Hundertfache übertrafen), dagegen nach der neuen Gleichung den nahezu konstanten Wert 1343 (± 22) hatte, der in guter Übereinstimmung mit dem nach der Poiseuilleschen Methode bestimmten Wert 1325 (± 15) stand.

Arnold[3]) untersuchte die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes bei der Sedimentation von Metallkugeln in Ölen. Ohne auf die mathematischen Ableitungen einzugehen, sei das Endergebnis dieser Untersuchungen mitgeteilt: Falls der Radius der Kugeln nicht größer ist als $^1/_{10}$ des Radius der Fallröhre, gibt die von Ladenburg korrigierte Stokessche Formel mit einem Fehler von höchstens 1% die richtigen Werte.

II. Gegenseitiger Einfluß der fallenden Körper. Weiterhin ist der Einfluß mehrerer fallender Kugeln auf die Fallgeschwindigkeit jeder einzelnen Kugel, also die gegenseitige Störung, in Rechnung zu ziehen.

Der einfachste Spezialfall gegenseitiger Einwirkung mehrerer fallender Kugeln ist dann gegeben, wenn in einem unbegrenzten zähen Medium zwei Kugeln vorhanden sind, die gleichen Radius a haben. Für diese Systeme entwickelte v. Smoluchowski[4]) zwei Formeln:

---

[1]) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. (4) 2, 447 (1907).
[2]) R. Ladenburg, Diss. (München 1906).
[3]) H. D. Arnold, Phil. Mag. (6), 22, 755 (1922).
[4]) M. v. Smoluchowski, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau 32 (1911).

1. Bewegen sich zwei Kugeln parallel zueinander mit gleicher Geschwindigkeit V, so ist der Widerstand einer jeden derselben in erster Annäherung um die Größe $\frac{9}{2}\frac{a^2\pi\eta V}{m}$ vermindert, wobei a der Radius der gleich groß gedachten Kugeln, m ihr Abstand voneinander, V ihre Geschwindigkeit und η die Viskosität des Mediums bedeutet; falls die Kugeln verschieden groß sind — Radius a und b —, so gilt, falls der Größenunterschied nicht zu erheblich ist (über die Grenze der Gültigkeit siehe das Original) $\frac{9}{2}\frac{ab\pi\eta V}{m}$. Dies bedeutet, daß die aus der Fallgeschwindigkeit zu errechnende Teilchengröße im Vergleich zum Stokesschen Gesetz verkleinert wird.

2. Bewegen sich zwei Kugeln hintereinander, so wirkt längs der Verbindungslinie der Kugeln, und zwar in der Richtung von der rückwärtigen zur vorausschreitenden hin eine Kraft, die in erster Annäherung durch die Formel

$$\frac{9}{2}\frac{a^2\pi\eta Vx}{m^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{9}{2}\frac{ab\pi\eta Vx}{m^2}$$

gegeben ist, worin die Buchstaben die gleiche Bezeichnung haben, wie oben $x = \cos\Theta$ ist, wobei Θ den Winkel zwischen der Bewegungsrichtung und der Verbindungslinie der Kugelmittelpunkte andeutet. — Diese hydrodynamischen Sätze v. Smoluchowskis wurden von Oseen[1]) einer Kritik unterzogen, auf welche wiederum v. Smoluchowski[2]) antwortete; die Abweichungen, die aus den theoretisch sehr interessanten Rechnungen Oseens hervorgehen, kommen bei dispersoidanalytischen Messungen nicht in Frage, da sie weit unter der Genauigkeitsgrenze der gebräuchlichen Apparaturen liegen; ebenso sei auf die Berechnungen Cunninghams[3]) nur der Vollständigkeit halber verwiesen.

Die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung fallender Kugeln ist dann besonders angezeigt, wenn man die Beobachtung der Fallgeschwindigkeit nicht an einzelnen Teilchen, sondern an höher konzentrierten Systemen, also Aufschlämmungen (in wäßrigen Medien), Nebeln (in Gasen) usw., vornimmt. Wie groß der Einfluß der „Wolke", d. h. der relativ dichten Nebeneinanderlagerung der Teilchen, sein kann, geht aus den Überlegungen v. Smoluchowskis hervor: „Denken wir uns eine kugelförmige Nebelwolke vom Radius S, welche i Nebeltröpfchen vom Radius a enthält. Das Stokessche Gesetz bestimmt dann die relative Fall-

[1]) C. V. Oseen, Arkiv för Mat. Astr. och Fysik 7, Nr. 33 (1911).
[2]) M. v. Smoluchowski, Cambr. Int. Math. Congress (1912).
[3]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London A **83**, 357 (1910).

geschwindigkeit eines jeden Tröpfchens in bezug auf die unmittelbar umgebende Gasmasse zu

$$\frac{2}{9}\frac{a^3 g(D - D_{fl})}{\eta},$$

aber ebenso ergibt sich auch für die Nebelkugel als Ganzes eine Geschwindigkeit von

$$\frac{2}{9}\frac{i a^3 g(D - D_{fl})}{\eta A};$$

somit kann das Stokessche Gesetz nicht mehr annähernd richtig sein, wenn

$$\frac{i a}{S} > 1$$

ist, was mit der vorhin abgeleiteten Bedingung zusammenfällt[1]).

„Hieraus wird die physikalische Bedeutung derselben klar. Nur wenn eine genügend kleine Anzahl kleiner Teilchen eine große (aber dünne) Wolke bildet, ist jenes Gesetz gültig, sonst entstehen Strömungen des die Teilchen enthaltenden Mediums, welche die relative Fallgeschwindigkeit derselben ganz überdecken. Man bemerke noch, daß jene Bedingung eine recht weitgehende Einschränkung bedeutet; so kann offenbar bei einigermaßen undurchsichtigen Nebelwolken von der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes keine Rede mehr sein. Denn die Verminderung der Durchsichtigkeit bedeutet, daß die gesamte Querschnittsumme von gleicher Größenordnung ist wie der Querschnitt der Wolke S^2, während obige Bedingung erfordern würde: $a^2{}_i < i S$."

Die Ausführungen gelten allerdings nur für Wolken, welche im freien Gasraum schweben, jedoch schwächt die Nähe von Gefäßwänden die Bedeutung dieser Korrektur nur wenig ab. Selbstverständlich gilt sie in gleicher Weise für flüssige Systeme.

D. Es muß ein stationärer Bewegungszustand herrschen.

Diese Forderung hängt eng mit der Forderung B der Langsamkeit der Bewegung zusammen. Ist das Verhältnis des Kugelradius oder der auf die Kugel wirkenden Kraft zu der Viskosität des Mediums so, daß die Fallgeschwindigkeit groß wird, so wird auch die Forderung des stationären Bewegungszustandes nicht mehr erfüllt, denn dann ist die Bewegung „beschleunigt". Es interessieren in diesem Zusammenhang zwei Abweichungen vom stationären Bewegungszustand. 1. Es kann z. B. bei der mikroskopischen Beobachtung vorkommen, daß die Teilchen kleine Pendelschwingungen von der Frequenz q (Periode $2\pi/q$) auf einer geraden Linie aus-

[1]) Symbole etwas geändert (Verf.).

führen. Für diesen Fall hat ebenfalls bereits Stokes (l. c.) die Formel für den Widerstand, den die Kugel findet, abgeleitet; sie lautet:

$$W = 6\,\pi\eta a V + M\left(\frac{9\,q}{4\,as}\,V + \left(\frac{1}{2} + \frac{9}{4\,as}\right)\frac{d\,V}{d\,t}\right),$$

worin wiederum a der Radius und V die Geschwindigkeit der fallenden Kugel, η die Viskosität des Mediums bedeutet; M ist die Masse der verdrängten Flüssigkeit

$$\left(\frac{4}{3}\pi\,a^3\,(D_{fl})\right)$$

und s ist für

$$\sqrt{\frac{n\,(D_{fl})}{2\,\eta}}$$

gesetzt worden. 2. Eine beschleunigte Bewegung soll bei der experimentellen Verwendung des Stokesschen Gesetzes zur Dispersoidanalyse möglichst vermieden werden; falls dies nicht möglich ist, so muß die Erweiterung des Stokesschen Gesetzes von Rayleigh[1]) angewandt werden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann; auch die Arbeiten von Picciati[2]) und Boggio[3]) sind zu berücksichtigen. Vor allem geben die Untersuchungen Weyssenhoffs (l. c.) über diese Verhältnisse Auskunft. Wenn sich nun auch z. B. durch Anwendung zäherer Medien vermeiden läßt, daß die Fallgeschwindigkeit dauernd beschleunigt ist, hat man es stets zu Anfang des Versuches mit einer ungleichförmigen Bewegung zu tun.

„In verschiedenen experimentellen Arbeiten kann es wünschenswert sein, zu erfahren, wie lange die Kugel dazu braucht, um vom Zustand der Ruhe eine mit einer gewissen Annäherung konstante Endgeschwindigkeit zu erreichen. Die Formeln von Boggio geben eine genaue Antwort auf diese Frage; eine ungefähre Orientierung kann aber auf einem viel einfacheren Wege erreicht werden. Wenn wir annehmen, daß der Widerstandskoeffizient auch bei beschleunigter Bewegung in jedem Moment durch das Stokessche Gesetz gegeben wird, so wird die Bewegungsgleichung zu einer gewöhnlichen linearen Differentialgleichung mit konstantem Koeffizienten:

$$\left(M' + \frac{1}{2}\,M\right)\frac{d\,V}{d\,t} = 6\,\pi\eta\,a\,V + (M' - M)\,g,$$

und als partikuläre Lösung, die der Bedingung unterworfen ist, daß sie für $t = 0$ verschwinden soll, erhalten wir

$$V = \frac{(M' - M)\,g}{6\,\pi\eta\,a}\left(1 - e^{\frac{6\,\pi\eta\,a}{M' + {}^1/_2\,M}}\right).$$

---

[1]) Lord Rayleigh, Philos. Magaz. **21**, 697 (1911).
[2]) G. Picciati, Rend. Acc. Lincei **16**, 45 (1907).
[3]) T. Boggio, Rend. Acc. Lincei **16**, 613, 730 (1907).

Wenn wir hier für die Masse der Kugel M' und für die Masse der verdrängten Flüssigkeit M ihre Werte $^4/_3 \pi a^3 D$ bzw. $^4/_3 \pi a^3 D_{fl}$ einsetzen, erhalten wir

$$V = \frac{2}{9} a^2 g \frac{D - D_{fl}}{\eta} \left(1 - e^{\frac{9 \eta t}{2 a^2 (D - D_{fl})}}\right),$$

wo der Ausdruck

$$\frac{2}{9} \frac{a^2}{\eta} (D + {}^1/_2 D_{fl})$$

die Rolle einer Art Relaxationszeit spielt. Von ihr hängt die Schnelligkeit, mit welcher die Kugel ihre Endgeschwindigkeit erreicht, in einfacher Weise ab. Sie wird ersichtlich desto größer, je größer die Dichte des Kugelmaterials oder der Flüssigkeit und je kleiner die innere Reibung der Flüssigkeit ist. Der Ausdruck $^2/_9 (D + D_f)$ ist von der Größenordnung der Einheit, und aus dem Faktor a^2/η kann man leicht entnehmen, wie klein diese Relaxationszeit ist für alle allein in Betracht kommenden Fälle, die die Bedingung der „langsamen" Bewegung noch erfüllen" (Weyssenhoff [l. c.]). Drei experimentelle Untersuchungen, nämlich von Shewhart[1]), Abbott[2]) und Snethlage[3]), haben sich mit dem Problem der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes befaßt; merkwürdigerweise nimmt z. B. Abbott an, daß „für viel größere Geschwindigkeiten als diejenigen, die innerhalb des Stokesschen Gesetzes liegen, die Widerstandskraft proportional mit der Geschwindigkeit ist"; dieser Schluß enthält einen inneren Widerspruch, denn „da das Stokessche Gesetz für sehr kleine Geschwindigkeiten sicher gültig ist, so behält es offenbar seine Gültigkeit so lange, als die Widerstandskraft proportional der Geschwindigkeit ist. In den Experimenten von Abbott war die Geschwindigkeit... viele hundertmal größer als nach dem Stokesschen Gesetz" (Weyssenhoff).

E. Der sich bewegende Körper muß Kugelgestalt besitzen.

Das Problem der gleichförmigen, „langsamen" Translation eines festen Ellipsoids in einem zähen Medium wurde von Oberbeck[4]) gelöst. Aus den allgemeinen Formeln von Oberbeck hat Gans[5]) Näherungsausdrücke für den Widerstandskoeffizienten in verschiedenen Spezialfällen abgeleitet, wie z. B. für kleine Abweichungen von der Kugelgestalt, für sehr abgeplattete Rotationsellipsoide (Näherung für Scheibchen), sehr gestreckte (Stäbchen) usw. Diese Formeln wurden von Zeleny und McKeeham[6]) dazu gebraucht, um aus den mikroskopisch gemessenen Abweichungen von der Kugelgestalt verschiedener natürlicher Sporen (Lycopodium, Lycoperdon

[1]) W. A. Shewhart, Phys. Rev. **9**, 452 (1917).
[2]) R. B. Abbott, Phys. Rev. **12**, 381 (1918).
[3]) A. Snethlage, Proc. Ac. Amsterdam **19**, 1006 (1917).
[4]) A. Oberbeck, Journ. f. Math. **81**, 62 (1876).
[5]) R. Gans, Sitzungsber. d. Akad. München **1911**, 191.
[6]) J. Zeleny und L. W. McKeeham, Phys. Zeitschr. **11**, 78 (1911).

und Polytrichum) auf die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz beim Fallen derselben in Luft zu schließen. Die derart geschätzten Abweichungen waren jedoch viel kleiner als die experimentell gefundenen Anomalien, die wahrscheinlich auf eine schwammartige Struktur dieser Teilchen zurückzuführen sind (vgl. auch die diesbezügliche Bemerkung von Abbott)[1]. In einer Arbeit von Przibram[2]) über die Brownsche Bewegung langgestreckter Teilchen findet sich eine graphische Darstellung des Widerstandskoeffizienten eines gestreckten Ellipsoids, in der Richtung der großen Achse und senkrecht dazu als Funktion des Achsenverhältnisses, aufgetragen.

Für anders gestaltete Teilchen sind die theoretischen Werte der Widerstandskoeffizienten unbekannt, doch kann man nach Gans[3]) aus der Linearität der Differentialgleichungen der „langsamen“ Bewegung für alle Teilchen, die drei aufeinander senkrechte Symmetrie-Ebenen besitzen, eine wichtige Folgerung ziehen: Solche Teilchen erleiden infolge der Druckkräfte der Flüssigkeit keine Drehimpulse; sie haben also nicht die Tendenz, beim langsamen Fallen in der Flüssigkeit sich irgendwie einzustellen. Bei der Bewegung eines Körpers mit drei aufeinander senkrechten Symmetrie-Ebenen in der Richtung einer der Hauptachsen kommt offenbar kein Drehmoment zustande. Es folgt daraus, daß das auch bei der Translation in einer beliebigen Richtung der Fall sein wird, denn infolge der Linearität der zugrunde gelegten Bewegungsgleichungen gibt die Superposition zweier Lösungssysteme wieder ein mögliches Lösungssystem, und man kann den Strömungszustand bei der betrachteten Translation als Superposition dreier Strömungszustände auffassen, die durch Translation des Körpers in der Richtung der drei Hauptachsen entstehen.

Ausdrücklich soll hier nochmals die vorausgesetzte „Langsamkeit“ der Bewegung betont werden, denn nur dadurch wird der Widerspruch, in welchem die Gansche Regel mit alltäglichen Beobachtungen an fallenden Gegenständen zu stehen scheint, behoben. Selbstverständlich handelt es sich auch bei der eben aufgestellten Regel erstens um Teilchen, deren Schwerpunkt mit dem geometrischen Mittelpunkt zusammenfällt, und zweitens um eine Flüssigkeit im Sinne der Hydrodynamik; bei hinreichend kleinen Teilchen muß die Brownsche Rotationsbewegung berücksichtigt werden.

F. Die Gleitung zwischen Kugel und Flüssigkeit soll verschwinden.

Unter Gleitung versteht man den Unterschied der Tangentialgeschwindigkeiten des festen Körpers und der angrenzenden Flüssigkeit. Nach Love[4]) und Graetz[5]) ist das Bestehen der Gleitung zwischen

---

1) R. B. Abbott, Phys. Rev. **12**, 381 (1918).
2) K. Przibram, Sitzungsber. d. Akad. Wien **121**, IIa, 2346 (1912).
3) R. Gans (l. c.).
4) A. E. H. Love, Enzyklop. d. math. Wiss. IV, 15; Hydrodynamik I, § 13.
5) L. Graetz in Winkelmanns Handbuch der Physik I, 2.

einer tropfbaren Flüssigkeit und einer festen Oberfläche nie einwandfrei festgestellt worden. Die Untersuchungen Arnolds[1]) zeigten auch, daß tatsächlich bei der Auswertung des Experimentes die Gleitung vernachlässigt werden kann, falls es sich um ein flüssiges Medium handelt.

Anders liegen die Verhältnisse bei dispersoidanalytischen Sedimentationsversuchen in gasförmigen Medien. Bezeichnet man mit η die innere Reibung (Viskosität) des Mediums und mit β die äußere Reibung, d. h. den Betrag der Reibung pro Einheit der Oberfläche und pro Einheit der Relativgeschwindigkeit, so ist nach Helmholtz und Piotrowski[2]) $\gamma = \frac{\eta}{\beta}$, worin γ der „Gleitungskoeffizient" ist. Wenn dieser nun nicht, wie in flüssigen Medien, verschwinden kann ($\gamma = 0$), sondern in Gasen berücksichtigt werden muß, so geschieht dies am besten nach den Untersuchungen Bassets[3]) durch folgende Formel für den Widerstand W, den die Kugel mit dem Radius a trifft, die in dem gasförmigen Medium mit der Viskosität η fällt:

$$W = 6\,\pi\eta\,a\frac{\beta a + 2\eta}{\beta a + 3\eta} = 6\,\pi\eta\,a\,\frac{a + 2\gamma}{a + 3\gamma}.$$

Zwischen den Grenzen „volle Gleitung" und „keine Gleitung" tritt also eine Abnahme von 3 : 2 ein.

G. Die Kugel soll ein fester Körper sein.

Das Stokessche Gesetz in den Formen, wie es im ersten Abschnitt dieses Paragraphen wiedergegeben ist, gilt zunächst nur für feste Kugeln als fallende Körper. Dies liegt darin begründet, daß man bei flüssigen oder gasförmigen Kugeln mit Strömungen usw. innerhalb der Kugel zu rechnen hat, wodurch die Bedingung einer starren Oberfläche der Kugel, die allein das Wegfallen der Gleitung gewährleistet (siehe oben sub F), unerfüllt bleibt. Solange die Bewegung „langsam" ist im Sinne der Hydrodynamik (siehe sub B), solange also die Trägheitsglieder der Bewegungsgleichung vernachlässigt werden können, behält, wie zahlreiche Berechnungen zeigen, die Kugel ihre Gestalt während der Bewegung bei, denn erst die Trägheitskräfte bewirken eine Abplattung der Kugel. Unabhängig voneinander fanden Rybczynski[4]) und Hadamard[5]) die folgenden Formeln für den Widerstandskoeffizienten der flüssigen Kugel:

$$W = 6\,\pi\eta\,a\frac{3\,\eta' + 2\,\eta}{3\,\eta' + 3\,\eta},$$

---

[1]) H. D. Arnold, Philos. Magaz. **22**, 755 (1911).
[2]) Helmholtz und Piotrowski, Wiss. Abh. I, 172; zit. n. Weyssenhoff.
[3]) A. B. Basset, Phil. Trans. **179**, 43 (1877).
[4]) W. Rybczynski, Anzeiger d. Akad. Krakau 40 (1911).
[5]) J. Hadamard, Compt. rend. **152**, 1735 (1911); **154**, 109 (1912).

worin a und η' Radius und Viskosität der Kugel, η die Viskosität des Mediums bedeutet. Wie bei der Bassetschen Gleichung (s. o.) ist die Fallgeschwindigkeit im Verhältnis 2:3 (für $\eta' < \eta$) veränderlich. Bemerkenswert ist, daß, wie Weyssenhoff hervorhebt, die Vergrößerung der Fallgeschwindigkeit nur von dem Koeffizienten der inneren Reibung der beiden Flüssigkeiten und keineswegs vom Radius der Kugel abhängt.

Von zwei Untersuchern liegen Messungen nach der Stokesschen Formel für flüssige Kugeln vor, nämlich von Roux[1]) und von Nordlund[2]). Interessant ist, daß die sehr sorgfältig ausgeführten Messungen beider Autoren ergeben, daß kein Unterschied gegenüber dem Stokesschen Gesetz in der Größe des von Rybczynski und Hadamard errechneten Koeffizienten zu beobachten ist. Die Angabe Nordlunds, „daß die Fallgeschwindigkeit nur 0,076% größer ist als nach Stokes-Ladenburg“, d. h. nach dem zur Berücksichtigung der Gefäßwände korrigierten Stokesschen Gesetz (bei 10 μ großen Quecksilberkügelchen in Glyzerin), ist nach Weyssenhoff nicht zu gebrauchen, da, was Nordlund übersehen hat, nach Berechnung der Fehlerquadrate aus seinen Messungen ein mittlerer Fehler von 0,3% resultiert. Etwas höher ist der Effekt bei den Messungen Nordlunds an Nitrobenzoltröpfchen in Wasser; hier ist die Fallgeschwindigkeit um 1,02% höher, als nach dem Stokesschen Gesetz zu erwarten wäre. Aber die Rybczynski-Hadamardsche Formel fordert 46% Steigerung der Fallgeschwindigkeit. Auch die von Roux beobachtete Abweichung von 6—12% bei der Sedimentation von 0,6—0,9 mm großen Quecksilberkugeln in Olivenöl erreicht nicht die Höhe der theoretisch geforderten Korrektur; es scheint diese deshalb nicht den Verhältnissen ganz zu genügen. Roux und Nordlund vermuteten daher, daß die in der Rybczynski-Hadamardschen Korrektur vernachlässigte Oberflächenspannung eine Rolle spielen müsse. Boussinesq[3]) hat nun durch theoretische Untersuchungen mit Hilfe einleuchtender molekularkinetischer Vorstellungen die Wirkung einer „Oberflächenviskosität“ berechnet, deren Existenz nach Weyssenhoff von vornherein als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen ist. Auf die Rechnung kann hier nicht näher eingegangen werden; das Ergebnis ist folgende Formel für die Vergrößerung K der Fallgeschwindigkeit der flüssigen Kugel mit dem Radius a und der inneren Reibung η' im Verhältnis zu der Geschwindigkeit einer ebenso großen festen Kugel im gleichen Medium mit der Viskosität η:

$$K = \frac{\varepsilon + a(3\eta' + 3\eta)}{\varepsilon + a(3\eta' + 2\eta)};$$

---

[1]) Roux, Ann. de Chim. et de Phys. **29**, 69 (1913).

[2]) J. Nordlund, Arkiv för Mat. Astr. och Fysik **9**, Nr. 13 (1913).

[3]) Boussinesq, Ann. de Chim. et Phys. **29**, 349, 357, 364 (1913); Beibl. de Phys. **37**, 1357 (1913).

ε ist hierin die Konstante der Oberflächenviskosität, die aus den Zahlen Roux' errechnet, etwa 1,4 g pro sec beträgt. Die Zahlen, die mittels der Boussinesqschen Formel errechnet werden, stimmen gut mit den Messungsergebnissen überein, doch ist immerhin noch eine ausgedehntere Untersuchung zu fordern. Vom Standpunkt dieser Formel aus stellen die ursprüngliche Stokessche Formel für feste Kugeln und die Rybczynski-Hadamardsche Formel für flüssige Kugeln ohne Oberflächenviskosität zwei Grenzfälle dar, zwischen welche sich die tatsächlich beobachteten Fallgeschwindigkeiten flüssiger Kugeln einordnen; über die Stellung zwischen den beiden Extremen entscheidet aber auch mit die Größe der Kugeln; die kleinsten Kugeln folgen der Stokesschen Formel, d. h. bei diesen ist der Aggregatzustand der dispersen Phase belanglos. Diese Überlegung Weyssenhoffs (l. c.) ist von fundamentaler Wichtigkeit für die Dispersoidanalyse kolloider oder auch sehr kleiner grobdisperser Teilchen, die — im Gegensatz zu dem Einwand v. Smoluchowskis[1]) — ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand behandelt werden können.

Diese Ausführungen bezogen sich nur auf flüssige Kugeln als fallende Körper. Über gasförmige Kugeln in flüssigen Medien liegen nur Untersuchungen von Allen[2]) und Arnold[3]) vor. Die Geschwindigkeit der Luftbläschen in Ölen (Arnold) oder in Anilin (Allen) folgt nicht, wie Lorenz[4]) annimmt, dem Stokesschen Gesetz, wie feste Kugeln, auch nicht, wie v. Smoluchowski[5]), der Rybczynski-Hadamardschen Theorie, sondern sie ist nach Weyssenhoff nur durch die Boussinesqsche Annahme der Oberflächenviskosität zu erklären.

H. Etwaige Konzentrationshüllen um die fallenden Teilchen müssen berücksichtigt werden.

Auf eigentümliche Abweichungen von der Stokes-Cunninghamschen Formel hat Gerlach[6]) hingewiesen; nach den Rechnungen von Cunningham[7]) (siehe S. 253) ist der Faktor A abhängig von dem Verhältnis der elastischen zu den unelastischen Molekülstößen, und zwar läßt sich für den Faktor A die Formel aufstellen $A = \frac{1{,}63}{2-f}$, worin f das Verhältnis der Zahl der elastischen Zusammenstöße zu der Gesamtzahl der Zusammenstöße der Teilchen mit den Molekülen des Mediums ist. Wie ebenfalls schon erwähnt, hat für vollkommen elastische Stöße ($f = 1$) der Faktor A den Wert 1,63, für vollkommen unelastische ($f = 0$) ist $A = 0{,}815$.

---

1) M. v. Smoluchowski, Graetz' Handbuch der Elektrizität, **2**.
2) H. S. Allen, Philos. Magaz. (4) **50**, 323 (1900).
3) H. D. Arnold, Philos. Magaz. (6) **22**, 755 (1911).
4) Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 202 (Leipzig 1922).
5) M. v. Smoluchowski, Cambr. Intern. Math. Congress (1912).
6) W. Gerlach, Phys. Zeitschr. **20**, 298 (1919).
7) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. A **83**, 357 (1910).

Nach Messungen von Ehrenhaft[1]), Millikan[2]), Roux[3]) und anderen stimmt für den Fall von Öltröpfchen die Cunninghamsche Gleichung durchaus befriedigend. Wenn man dagegen die Versuche von Millikan nachrechnet, die er mit in Luft fallenden Quecksilberkügelchen anstellte, so findet man $A = 0{,}711$. Aus diesem Wert würde nach der obigen Gleichung folgen: $f = 0{,}293$. „Ein negativer Wert hat aber nach der Definition von f keine physikalische Bedeutung mehr. Er würde einem über-unelastischen Stoß entsprechen, bei welchem die Gasmoleküle beim Zusammenstoß mehr Energie abgeben, als sie besitzen." Ähnliche Werte, nämlich $A = 0{,}6$ (hieraus $f = 0{,}72$), hatten auch Meyer und Gerlach[4]) gefunden.

Gerlach nimmt nun an, daß sich diese Diskrepanz so erklärt, daß man es bei kleinen Flüssigkeitsteilchen in Luft nicht mit Teilchen des kompakten Metalles zu tun hat, sondern daß nach den Anschauungen von Schidlof und Targonski[5]) die Teilchen von einer Übergangsschicht Hg—Hg-Dampf—Luft umgeben sind, welche die mittlere Dichte des ganzen Teilchens auf einen niedrigeren als den der reinen Substanz entsprechenden Wert bringt. „Schließlich kann darüber hinaus noch das Fallgesetz durch die mit dem festen Teilchen halbstarr verbundene Übergangsschicht ... modifiziert werden."

Man könnte selbstverständlich versucht sein, die Überlegungen Gerlachs, die an Systemen mit gasförmigen Dispersionsmitteln angestellt worden sind, auch auf flüssige Systeme zu übertragen; Wasserhüllen, Hydratationsvorgänge, zuletzt die jedem benetzten Körper schwer verschieblich anhaftende Flüssigkeitshaut, kann zu Fehlern Veranlassung geben; hierauf deuten vor allem auch die Versuche von Knudsen und Weber[6]), die an Glaskugeln in Luft den Wert $A = 0{,}683$ erhielten (hieraus folgt $f = 0{,}372$). Es ist noch nicht zu übersehen, inwieweit diese anhaftenden, die Kugel rein mechanisch vergrößernden Häute für die Abweichungen verantwortlich zu machen sind im Gegensatz zu der Abnahme der Dichte, die Gerlach als Grund annimmt und die in dem Fall der Sedimentation von Glaskugeln in Luft nicht zur Erklärung dienen kann. Auch über die Frage, ob diese Abweichungen bei dispersoidanalytischen Messungen die sonst vorhandenen Fehlergrenzen überschreiten, fehlen experimentelle Untersuchungen.

---

[1]) Ehrenhaft; zit. n. W. Gerlach (l. c.).

[2]) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. **50**, 729 (1916).

[3]) Roux, Ann. de Chim. et de Phys. **29**, 69 (1913).

[4]) E. Meyer und W. Gerlach, Elster-Geitel-Festschrift, 196 (Braunschweig 1915).

[5]) Schidlof und Targonski, Arch. de sc. phys. et nat. 43, 184 (1917).

[6]) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981 (1911).

4. Die Konstanz der Größe sedimentierender Teilchen.

Es ist eine grundsätzliche Voraussetzung dispersoidanalytischer Messungen, daß sich die Teilchengröße während der Messung nicht ändern darf. Bei Untersuchungen von Arnold[1]) trat nun ein merkwürdiger Effekt auf, den er mit „Erosion" bezeichnete. Läßt man durch Olivenöl als Medium größere Alkoholtropfen fallen, so kann man feststellen, daß diese während der Wanderung eine stetige Abnahme des Teilchenradius zeigen. Dies ist nicht mit einer Lösung des Alkohols im Olivenöl zu erklären, sondern durch ein Loslösen der Außenschicht, denn ein der abgerissenen Menge analoger Teil des Alkohols findet sich als eine große Anzahl kleinster Tröpfchen, die im Gefolge der großen Tropfen sedimentieren. Einen ähnlichen Effekt beobachtete Targonski[2]) an Quecksilbertröpfchen in Luft. Dieser „Erosionseffekt" Arnolds ist bei der Verwertung von Sedimentationsversuchen zur Dispersoidanalyse stets durch entsprechende Beobachtung auszuschließen, da die Fehler, die bei der Nichtbeachtung dieses Effektes gemacht werden, ziemlich erheblich sein können.

Über die angeblichen Hysteresis-Erscheinungen bei Sedimentationsmessungen, die Iljin[3]) beobachten zu können glaubte, siehe § 4 (S. 23).

5. Die dispersoidologischen Gültigkeitsgrenzen des Stokesschen Gesetzes.

Die Formeln des Stokesschen Gesetzes sowie ihre Erweiterungen enthalten keine Grenzbestimmung; theoretisch ist zunächst die Gültigkeit für grobdisperse Teilchen wie auch für Moleküle zu erwarten; nun bedarf es aber näherer Untersuchungen, ob in praxi nicht etwa doch Einschränkungen betreffs der Größenordnung der sedimentierenden Teilchen zu machen sind. Diese Überlegungen sind im Zusammenhang dieses Handbuches besonders wichtig, weil sie zeigen, für welche Systeme die Sedimentationsmessung als dispersoidanalytische Maßnahme in Anwendung kommen kann.

Zunächst ergeben sich aus den in Abschnitt 3 diskutierten Bedingungen für die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes einige Einschränkungen in Hinsicht auf das grobdisperse Gebiet. Die Forderung B besagt, daß die Bewegung des sedimentierenden Körpers eine gewisse „Langsamkeit" zeigen muß. In einem gegebenen System, bei dem sich die Viskosität des Mediums nicht ändern läßt, kann man also nur bis zu einer gewissen Größe hinauf den Dispersitätsgrad messen, denn bei größeren Teilchen steigt die Fallgeschwindigkeit so stark, daß die Glieder der Trägheit in der hydrodynamischen Formel nicht mehr zu vernachlässigen sind. Man muß dann evtl. die auf S. 263 angegebene Korrektur für die beschleunigte Bewegung anbringen. Eine Grenze für die Gültigkeit läßt sich natürlich nicht absolut angeben, denn in viskösen Flüssigkeiten kann man die Sedimentation viel größerer Teilchen noch nach dem Stokesschen Gesetz behandeln als in dünnflüssigen. Weiter

[1]) H. D. Arnold, Phil. Mag. (6) **22**, 755 (1911).
[2]) Targonski, Arch. de Genève **41**, 187 (1916).
[3]) B. Iljin, Zeitschr. f. physik. Chem. **122**, 144 (1926).

spielt der Unterschied der Dichte des sedimentierenden Teilchens und des Dispersionsmittels eine Rolle ($D - D_{fl}$), denn bei geringem Dichteunterschied wird auch bei relativ großen Teilchen die Bewegung genügend langsam.

In Richtung auf die feiner dispersen Teilchen wird eine Grenze durch die Möglichkeit experimenteller Beobachtung gezogen. Hier kommt es auf die Kraft an, die auf die Teilchen wirkt. Wenn man, wie in §§ 20 und 21 erörtert wird, die Sedimentation unter dem Einfluß der Erdschwere dispersoidanalytisch verwertet, liegt die Grenze in der Nähe des kolloiden Gebietes, denn die kolloiden Teilchen zeigen keine merkliche Sedimentation mit der Zeit. Aus diesem Grunde erscheint es unzweckmäßig, Systeme, die man mittels Sedimentationsmessung dispersoidanalysieren kann, als Hydrosole zu bezeichnen, wie es Zsigmondy und Thiessen[1]) tun.

Anders sind die Verhältnisse, wenn z. B. die Molekülstöße als treibende Kraft angewendet werden. Dann kann man auch auf kolloide Systeme das Stokessche Gesetz anwenden. Im Gegensatz zu der Ansicht Barys[2]) haben nun mehrere Untersuchungen, z. B. von Nordlund[3]) und Westgren[4]), ergeben, daß tatsächlich auch im kolloiden Gebiet das Stokessche Gesetz gültig ist.

Vergleichsmessungen über die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für Teilchen, die an der Grenze zwischen dem grobdispersen und kolloiden Gebiete stehen, hat Perrin ausgeführt[5]). Er bestimmte die Teilchengröße erstens durch mikroskopische Messung, zweitens durch Wägung einer großen Anzahl gleich großer Teilchen, die auf eine Glasplatte niedergeschlagen wurden, drittens durch Sedimentationsmessung. Er erhielt, wie die folgende Tabelle 51 zeigt, eine sehr gute Koinzidenz. Auch Zsigmondy und Thiessen[6]) heben die gute Übereinstimmung der nach der Stokesschen Formel ermittelten Teilchengröße von Goldsolen, die in bekannter Abstufung nach der Hydroxylamin-Keimsol-Methode hergestellt waren, hervor.

Tabelle 51. Messung der Teilchengröße nach verschiedenen Methoden (J. Perrin).

Serie	Bestimmung des Radius durch		
	Direkte Messung	Wägung	Fallgeschwindigkeit
I	0,50	—	0,49
II	0,46	0,46	0,46
III	0,371	0,3667	0,3675
IV	—	0,212	0,213
V	—	0,14	0,15

[1]) R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, 97 (Leipzig 1925).
[2]) P. Bary, Les colloides, 110 (Paris 1921).
[3]) J. Nordlund, Arkiv för Mat. Astr. och Fysik **9**, 13 (1911).
[4]) A. Westgreen, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 63 (1914).
[5]) P. Perrin, Die Atome, deutsch von A. Lottermoser, 2. Aufl., 90 (Dresden 1920).
[6]) R. Zsigmondy und P. A. Thiessen (l. c.), S. 113.

Tabelle 52.

Die Viskosität η der gebräuchlichsten Dispersionsmittel (c-g-s-Einheiten) bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in °C	Äthylalkohol	Benzol	Chloroform	Diäthyläther	Dimethylketon	Methylalkohol	Tetrachlorkohlenstoff	Toluol	Wasser
15	0,013450	0,006980	0,005970	0,002455	0,003380	0,006420	0,01047	0,006250	0,011650
16	0,013200	0,006850	0,005910	0,002433	0,003347	0,006330	0,01031	0,006132	0,011325
17	0,012900	0,006765	0,005855	0,002410	0,003318	0,006240	0,01016	0,006055	0,011025
18	0,012650	0,006660	0,005795	0,002386	0,003288	0,006155	0,01002	0,005990	0,010740
19	0,012375	0,006560	0,005735	0,002365	0,003255	0,006070	0,00987	0,005918	0,010480
20	0,012155	0,006470	0,005675	0,002345	0,003223	0,005985	0,00973	0,005850	0,010210
21	0,011875	0,006380	0,005615	0,002320	0,003193	0,005900	0,00965	0,005780	0,009970
22	0,011650	0,006290	0,005560	0,002305	0,003160	0,005805	0,00947	0,005712	0,009725
23	0,011430	0,006205	0,005507	0,002282	0,003132	0,005727	0,00934	0,005642	0,009500
24	0,011225	0,006110	0,005450	0,002258	0,003102	0,005645	0,00921	0,005571	0,009280
25	0,011025	0,006010	0,005395	0,002238	0,003072	0,005565	0,00906	0,005500	0,009075
Bearbeiter:	A, B, C, D, E	A, B, D, E, F	A, B, E, G	A, D, F	A	A, B, D, H	A	A, F	A, A', B, B', C, H, I, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z

„Die Messungen, die sich auf die Emulsionen III und IV beziehen, die mit besonderer Sorgfalt ausgeführt sind, zeigen Abweichungen, die noch nicht 1% erreichen. Jeder der Radien von 0,3667 und 0,212 μ ist durch Auszählung von ungefähr 10000 Teilchen erhalten worden." — „Man kann nach den ... beschriebenen Übereinstimmungen nicht mehr im Zweifel sein, daß die Ausdehnung des Stokesschen Gesetzes trotz der Brownschen Bewegung erlaubt ist." Eventuell kann man die auf S. 263 angegebene Korrektur für die Pendelbewegung um eine Soll-Linie anwenden.

Daß man das Stokessche Gesetz auf kolloide Teilchen anwenden darf, erscheint noch gesicherter, da man bei viel kleineren Teilchen, nämlich bei Bewegung der Gasionen, nach Bonsfield[1]) das Gesetz mit Erfolg benutzen kann[2]).

---

[1]) Bonsfield, Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 270 (1905).

[2]) Zit. n. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 5. Aufl., 255 (Dresden 1919).

6. Der Einfluß der Temperatur.

Im Nenner[1]) der Stokesschen Gleichung steht außer einem Zahlenfaktor der Faktor der Viskosität. Es ist bekannt, daß diese außerordentlich stark von der Temperatur abhängig ist. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Temperatur während der Versuche genau konstant zu halten; auf welche Weise dies möglich ist, wird bei den einzelnen Methoden zu besprechen sein. Zur Berechnung der Teilchengröße ist nun aber die Kenntnis der absoluten Größe der Viskosität des Fallmediums bei der Versuchstemperatur erforderlich. Zu diesem Zweck gibt die vorstehende Tabelle 52 die η-Werte für die gebräuchlichsten Medien bei verschiedenen Temperaturen an; die Zahlen sind zum Teil durch Interpolation aus den Messungsergebnissen der verschiedenen, am Schluß der Tabelle vermerkten Autoren ermittelt worden.

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen wurden, wie erwähnt, durch graphische Interpolation der Werte, die in der Literatur angegeben sind, erhalten, und zwar fanden einige der in dem Landoltschen Tabellenwerk[2]) angegebenen Untersuchungsreihen Verwendung, die untereinander besonders gute Übereinstimmung zeigten und der Methodik nach besonders sorgfältig ermittelt worden sind. Es wurden jeweils die Werte zwischen 0^0 und 40^0 graphisch dargestellt, und die wahrscheinlichste Kurve gezeichnet. Größere Abweichungen wurden nur bei Diäthyläther bemerkt, so daß diese Zahlen nicht durchaus zuverlässig erscheinen. Die Genauigkeit, die für die Verwendung der Zahlen zur Berechnung des Dispersitätsgrades gefordert werden muß, ist jedoch in jedem Falle genügend.

Unter den einzelnen Spalten der Tabelle ist durch Buchstaben der Name der betreffenden Autoren, deren Werte berücksichtigt worden sind, angemerkt. Die Buchstaben bedeuten:

A = Thorpe und Rodger[3]) D = Völlmer[8])
A' = Scarpa[4]) E = Wijkander[9])
B = Gartenmeister[5]) F = Heydweiller[10])
B' = Hosking[6]) G = Guye und Friderich[11])
C = Pagliani und Batelli[7]) H = Traube[12])

[1]) Inwiefern E. P. Bauer (Ber. Deutsch. Keram. Ges. 5, Heft 4 [1924]) zu einer Erniedrigung der Absetzzeit mit steigender Viskosität gelangen kann, ist nicht einzusehen. Siehe auch S. 304, Anm.

[2]) Landolt-Börnstein, Physik.chem.Tabellen, 3. Aufl. (Berlin 1905), 68ff.

[3]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185**, A 397 (894); **189**, A 71 (1897); Proc. Roy. Soc. **55**, 148 (1894); **60**, 152 (1896); Journ. Chem. Soc. **71**, 360 (1897); Chem. News **75**, 152 (1897).

[4]) Scarpa, Cimia (5) **5**, 117 (1903).

[5]) Gartenmeister, Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 524 (1890).

[6]) Hosking, Philos. Magaz. (5) **49**, 274 (1900).

[7]) Pagliani und Batelli, Atti di R. Acc. di Torino **20**, 607, 845 (1885).

[8]) B. Völlmer, Ann. d. Phys. (3) **52**, 347 (1894).

[9]) Wijkander, Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **3**, 8 (1879).

[10]) Heydweiller, Ann. d. Phys. (3) **55**, 561 (1895); **59**, 193 (1896); **63**, 56 (1897).

[11]) Ph. A. Guye und L. Friderich, Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 164 (1898).

[12]) Traube, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **19**, 871 (1886).

I = Couette[1])	S = Mützel[10])
K = Schmidt[2])	T = Drew[11])
L = Brückner[3])	U = Garvanoff[12])
M = Sachs[4])	V = Arrhenius[13])
N = König[5])	W = Hagenbach[14])
O = Grotrian[6])	X = Pacher[15])
P = Poiseuille[7])	Y = Slotte[16])
Q = Schwedoff[8])	Z = Stephan[17])
R = Brückner[9])	

Im Vergleich zu der sehr erheblichen Änderung der Viskosität η mit der Temperatur spielt die Änderung der Dichte D des fallenden Teilchens und der Dichte D_{fl} des Mediums unter dem Einfluß der Temperatur nur eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grunde kann man auf die Berücksichtigung der Dichteänderung verzichten.

7. Reihenuntersuchungen.

Hat man es mit Reihenuntersuchungen an der gleichen dispersen Phase und dem gleichen Dispersionsmittel zu tun, so formt man die Stokessche Gleichung am besten nach einem Vorschlag Odéns[18]) so um, daß man die konstant bleibenden Glieder (den Zahlenfaktor, die Viskosität, die Erdschwere und die Dichten von disperser Phase und Dispersionsmittel) zusammenfaßt:

$$a = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{V \cdot \eta}{(D - D_{fl})}} = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{(D - D_{fl}) g}} \cdot \sqrt{V} = K \cdot \sqrt{V}.$$

Setzt man ferner aus Praktischkeitsgründen $\frac{1}{K^2} = C$, so nimmt die Stokessche Gleichung die Form $V = Ca^2$ an. Für den Spezialfall, daß

1) Couette, Compt. rend. **107**, 388 (1888); Ann. Chim. phys. (6) 21, 433 (1890); Journ. d. phys. (2) **9**, 414, 560 (1890).
2) Th. Schmidt, Diss. (Breslau 1881); Ann. d. Phys. (3) **16**, 633 (1882).
3) Brückner, Diss. (Halle 1890).
4) Sachs, Diss. (Freiburg 1883).
5) König, Ann. d. Phys. (3) **25**, 618 (1885); **32**, 194 (1887).
6) O. Grotrian, Ann. d. Phys. (2) **157**, 130, 237 (1876); **160**, 238 (1877); 8, 529 (1879).
7) Poiseuille, Compt. rend. **15**, 1167 (1842); Lieb. Ann. **64**, 129 (1848).
8) Schwedoff, Journ. de Phys. (2) **9**, 34 (1890).
9) Brückner, Ann. d. Phys. (3) **42**, 287 (1891).
10) Mützel, Diss. (Breslau 1891); Ann. d. Phys. (3) **43**, 15 (1891).
11) Drew, The Phys. Rev. **12**, 114 (1901).
12) J. G. Garvanoff, Wiener Ber. **103**, IIa, 873 (1894).
13) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 285 (1887).
14) E. Hagenbach, Ann. d. Phys. (2) **109**, 385 (1860).
15) Pacher, Atti di R. Ist. Veneto di Scienze **58**, 785 (1898); Cimia (4) **10**, 435 (1899).
16) Slotte, Ann. d. Phys. (3) **14**, 13 (1881); **20**, 257 (1883).
17) C. Stephan, Diss. (Breslau 1882); Ann. d. Phys. (3) **17**, 673 (1882).
18) S. Odén, Intern. Mitt. f. Bodenk. **5**, 263 (1915).

die disperse Phase etwa die Dichte 2,7 hat (± 0,3), hat Odén die Zahlenwerte berechnet; diese sind als Beispiel für eine derartige, bei Reihenuntersuchungen sehr praktische Vereinfachung in der Tabelle 53 wiedergegeben; diese Zahlen sind außerdem auch noch aus dem Grunde vielfach zu gebrauchen, da die Dichte 2,7 der dispersen Phase in technischen Untersuchungen häufig vorkommt.

Tabelle 53.
Abhängigkeit der Konstante K in der Stokesschen Gleichung von der Temperatur (nach S. Odén).

Temperatur in °C	10^5	$\log K$	$K \cdot 10^3$	$C = \frac{1}{K^2}$	$\log C$
10	1307	0,77728—3	5,988	27890	4,44544
11	1296[1])	0,77369—3	5,939	28354	4,45262
12	1235[1])	0,76131—3	5,773	30007	4,47722
13	1202[1])	0,75550—3	5,695	30832	4,48900
14	1171[1])	0,74983—3	5,621	31648	4,50034
15	1140	0,74399—3	5,546	32510	4,51202
16	1110	0,73821—3	5,473	33387	4,52358
17	1082	0,73267—3	5,403	34250	4,53466
18	1055	0,72717—3	5,335	35127	4,54564
19	1029	0,72176—3	5,269	36015	4,55648
20	1004	0,71642—3	5,205	36912	4,56716
21	980	0,71117—3	5,142	37814	4,57766
22	957	0,70650—3	5,087	38637	4,58700
23	936	0,70119—3	5,026	39593	4,59762
24	915	0,69626—3	4,969	40502	4,60748
25	895	0,69146—3	4,914	41407	4,61708

In der gleichen Art hat der Verfasser für eine Anzahl weiterer spezifischer Gewichte der dispersen Phase die $\log C$ ausgerechnet; diese sind in Tabelle 54 zahlenmäßig wiedergegeben. Dichten, die zwischen den in der Tabelle angegebenen liegen, können leicht durch Interpolation berücksichtigt werden.

Besonders bei niedrigem spez. Gewicht der dispersen Phase (wenn also $D - D_{fl}$ niedrige Werte aufweist) muß die Bestimmung des spez. Gewichtes möglichst genau erfolgen. Hat man es z. B. mit Wasser als Dispersionsmittel zu tun, so verursacht ein Fehler von 0,1 im spez. Gewicht folgende Fehler in der Teilchengrößenbestimmung:

Bei spez. Gewicht der dispersen Phase = 1,2 . . . . 19 %
„ „ „ „ „ „ = 1,5 . . . . 14 %
„ „ „ „ „ „ = 2,0 . . . . 5 %
„ „ „ „ „ „ = 3,0 . . . . 2 %

in dem Sinne, daß die Teilchen bei zu hoch bestimmtem spez. Gewicht um den angezeigten Betrag zu klein gefunden werden und umgekehrt. Näheres bei Thölcke[2]).

[1]) Durch graphische Interpolation erhalten.
[2]) A. F. Thölcke, Diss. Hamburg (erscheint demnächst).

Tabelle 54
„log C“

Dichte der dispersen Phase	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°
1,2	3,52321	3,52688	3,54782	3,55959	3,57093	3,58259	3,59417	3,60526
1,4	3,82424	3,82791	3,84885	3,86062	3,87196	3,88361	3,89520	3,90629
1,6	4,00033	4,00400	4,02494	4,03671	4,04805	4,05971	4,07129	4,09238
1,8	4,12527	4,12894	4,14988	4,16155	4,17299	4,18465	4,19623	4,20732
2,0	4,32218	4,22585	4,24679	4,25856	4,26990	4,28156	4,29314	4,30423
2,2	4,30136	4,30503	4,32597	4,33774	4,34908	4,36074	4,37232	4,38341
2,4	4,36831	4,37198	4,39292	4,40469	4,41603	4,42769	4,43927	4,45063
2,6	4,42630	4,42997	4,45091	4,46268	4,47402	4,48568	4,49726	4,50835
2,8	4,47745	4,48112	4,50206	4,51383	4,52517	4,53683	4,54841	4,55950
3,0	4,52311	4,52688	4,54782	4,55959	4,57093	4,58259	4,59417	4,60526
3,2	4,56460	4,56827	4,58921	4,60098	4,61232	4,62398	4,63556	4,64665
3,4	4,60239	4,60606	4,62700	4,63877	4,65011	4,66177	4,67335	4,68444
3,6	4,63715	4,64082	4,66176	4,67353	4,68487	4,69653	4,70811	4,71920
3,8	4,66934	4,67301	4,69395	4,70572	4,71706	4,72872	4,74030	4,75139
4,0	4,69930	4,70297	4,72391	4,73568	4,74702	4,75868	4,76926	4,78135
4,5	4,76615	4,76992	4,79086	4,80263	4,81397	4,82563	4,83721	4,84830
5,0	4,82424	4,82791	4,84885	4,86062	4,87196	4,88362	4,89520	4,90629
5,5	4,87539	4,87906	4,90000	4,91177	4,92311	4,93477	4,94635	4,95744
6,0	4,92105	4,92482	4,94576	4,95753	4,96887	4,98053	4,99211	5,00320
6,5	4,96254	4,96621	4,98715	4,99892	5,01026	5,02192	5,03340	5,04459
7,0	5,00033	5,00390	5,02494	5,03671	5,04805	5,05971	5,07129	5,08238
7,5	5,03509	5,03876	5,05970	5,07147	5,08281	5,09447	5,10605	5,11714
8,0	5,06728	5,07095	5,09189	5,10366	5,11500	5,12666	5,13824	5,14933
8,5	5,09724	5,10081	5,12185	5,13362	5,14496	5,15662	5,16820	5,17929

§ 20. Die direkten Methoden der Sedimentationsanalyse.

Man kann die Sedimentation von suspendierten Teilchen offenbar auf verschiedene Weise messen. Die zunächstliegende Methode ist die Beobachtung eines einzelnen fallenden Teilchens. Da die Teilchen meist unter einer gewissen Größe (einige μ) sind, damit die im vorigen Paragraphen diskutierten Bedingungen eingehalten werden, ist die makroskopische Beobachtung nur selten möglich. In anderen Fällen wird man mit dem Mikroskop die Sedimentation verfolgen oder, wenn die Teilchen kleiner als 0,5 μ sind, mit Hilfe des Ultramikroskopes Hat man es mit einem weitgehend isodispersen System zu tun, so kann man statt eines einzelnen Teilchens die Gesamtmasse der dispersen Phase in ihrem Verhalten makroskopisch beobachten, indem man die Sedimentation der obersten Schicht der dispergierten Teilchen, d. h. die Verschiebung der Grenze, trüb-klar mißt. Diese Methoden sollen zuerst erörtert werden.

1. Die makroskopischen Methoden.

Wie im vorhergehenden Paragraphen dargelegt wurde, ist die Bestimmung der Sedimentation an einzelnen Teilchen der Beobachtung der

$$\left(\log a = \frac{\log \mathrm{cm} - (\log C + \log \mathrm{sec})}{2}\right).$$

Dichte der dispersen Phase	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
1,2	3,61624	3,62707	3,63776	3,64826	3,65858	3,66821	3,67807	3,68767
1,4	3,91727	3,92810	3,93879	3,94929	3,95961	3,96924	3,97910	3,98870
1,6	4,09336	4,10419	4,11488	4,12538	4,13570	4,14533	4,15519	4,16479
1,8	4,21830	4,22913	4,23982	4,25032	4,26064	4,27027	4,28013	4,28973
2,0	4,31521	4,32604	4,33673	4,34723	4,35755	4,36718	4,37704	4,38664
2,2	4,39439	4,40522	4,41591	4,42641	4,43673	4,44637	4,45622	4,46582
2,4	4,46134	4,47217	4,48286	4,49336	4,50368	4,51331	4,52317	4,53277
2,6	4,51933	4,53016	4,54085	4,55135	4,56167	4,57130	4,58116	4,59076
2,8	4,57048	4,57131	4,59200	4,60250	4,61282	4,62245	4,63231	4,64191
3,0	4,61624	4,62707	4,63776	4,64826	4,65858	4,66821	4,67807	4,68767
3,2	4,65763	4,66846	4,67915	4,68965	4,69997	4,70960	4,71946	4,72906
3,4	4,69542	4,70625	4,71694	4,72744	4,73776	4,74739	4,75725	4,76685
3,6	4,73018	4,74101	4,75170	4,76220	4,77252	4,78215	4,79201	4,80161
3,8	4,76237	4,77320	4,78389	4,79439	4,80471	4,81434	4,82420	4,83380
4,0	4,79233	4,80316	4,81385	4,82435	4,83467	4,84430	4,85416	4,86376
4,5	4,85928	4,87011	4,88080	4,89130	4,90162	4,91125	4,92111	4,93071
5,0	4,91727	4,92810	4,93879	4,94929	4,95961	4,96924	4,97910	4,98870
5,5	4,96842	4,97925	4,98994	5,00044	5,01076	5,02039	5,03025	5,03985
6,0	5,01418	5,02501	5,03570	5,04620	5,05652	5,06615	5,07601	5,08561
6,5	5,05557	5,06640	5,07709	5,08759	5,09791	5,10754	5,11740	5,12690
7,0	5,09336	5,10419	5,11488	5,12538	5,13570	5,14533	5,15519	5,16479
7,5	5,12812	5,13895	5,14964	5,16014	5,17046	5,18009	5,18995	5,19955
8,0	5,16031	5,17114	5,18183	5,19253	5,20265	5,21228	5,22214	5,23174
8,5	5,19027	5,20110	5,21179	5,22229	5,23261	5,24224	5,25210	5,26170

Verschiebung der Grenze trüb-klar an einer „Wolke“ von Teilchen unbedingt vorzuziehen. Aus diesem Grunde möge nur eine Methode der letztgenannten Meßart beschrieben werden, und zwar die von Perrin[1]) angegebene. Dieser untersuchte die Teilchengröße von Emulsionen. Er benutzte als Gefäß ein kapillares Rohr von einigen Zentimeter Höhe, das die Fig. 86 wiedergibt. Dieses Rohr wird mit der gut durchgemischten Emulsion gefüllt, an beiden Seiten zugeschmolzen und in einen Thermostaten senkrecht eingestellt. Man sieht, „wie die Emulsion allmählich die oberen Schichten der Flüssigkeit verläßt, indem sie wie eine Wolke mit deutlicher Oberfläche fällt und dabei jeden Tag ein gleiches Stück zurücklegt. Man nimmt eine kapillare Röhre, um Konvektionsströme (die sich in breiten Röhren außerordentlich leicht bilden) zu vermeiden, welche die Oberfläche der Wolke verwischen würden“. Wenn man mit dieser Methode mißt, so muß man unbedingt den Einfluß der Wandnähe (S. 258) und die gegenseitige Störung der Teilchen (S. 260) berücksichtigen, was Perrin aber nicht getan hat.

[1]) J. Perrin, Koll.-Beih. 1, 251 (1910).

Auch Zsigmondy und Thiessen[1]) untersuchten in ähnlicher Weise wie Perrin das Absinken von Gold„hydrosolen" (siehe S. 271), ebenfalls ohne Anwendung einer Korrektur.

Enge Fallröhren verwandte ebenfalls Arnold[2]), der Glasröhren von 70 cm Länge und 2,2—16,3 mm lichter Weite benutzte. Die Fallröhren wurden möglichst senkrecht aufgestellt; sie trugen rechtwinklig zu ihrer Achse eingeätzte Strichmarken. Arnold fand, daß geringe Abweichungen von der vertikalen Aufstellung der Fallröhren nur so geringe Änderungen der Fallzeit bedingen, daß sie zu vernachlässigen sind. Mit dieser Apparatur untersuchte Arnold die Sedimentation von Metallkugeln in Ölen und das Aufsteigen von Gasblasen in Ölen und konnte an diesen Systemen die Gültigkeit der Ladenburgschen Korrektur zur Elimination des Einflusses der Wandnähe gut bestätigen. In diesen Röhren ließ Arnold einzelne Kügelchen fallen und beobachtete das Passieren der angebrachten Marken makroskopisch.

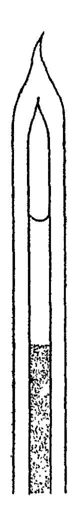


Fig. 86. Die J. Perrinsche Sedimentröhre. Erklärung im Text.

In ähnlicher Weise verfuhr ferner Nordlund[3]), der ein Glasrohr von 55 cm Länge und 2,40 cm lichter Weite verwandte. In das Fallrohr war ein Normalthermometer mit $^1/_{10}{}^0$ Teilung eingesetzt; außerdem trug das Fallrohr einen Isolationsmantel aus Pappe oder einen Wassermantel, um die Konstanz der Temperatur während der Dauer des Versuchs einigermaßen zu erhalten. Nordlund beobachtete in einer ersten Versuchsreihe Nitrobenzoltröpfchen in Wasser makroskopisch, in einer zweiten Quecksilbertröpfchen in Glyzerin-Wasser-Gemischen (89 + 11) mit Hilfe einer Lupe, die parallel dem Fallrohr mit einer kleinen Metallfadenlampe kombiniert verschiebbar war. Zwei eingeätzte Marken von 9,15 cm Abstand begrenzten die Fallhöhe.

Um den Einfluß der Wandnähe herabzusetzen, ließ Allen[4]) die zu messenden Körper in einem rechteckigen Gefäß absinken. Er beobachtete die Fallgeschwindigkeit mit Hilfe einer photographischen Versuchsanordnung, die Fig. 87 schematisch wiedergibt. In der planparallelen Küvette C befindet sich das Fallmedium, an die Rückwand ist eine Pappblende B mit vertikalem Schlitz angesetzt, hinter dieser, seitlich verschiebbar, die photographische Platte A montiert; die genannten Apparatteile

---

[1]) R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold **98** (Leipzig 1925).
[2]) H. D. Arnold, Phil. Mag. (6) **22**, 759 (1911).
[3]) J. Nordlund, Arkiv för Matem. Astr. och Fysik **9**, Nr. 13 (1913).
[4]) H. S. Allen, Phil. Mag. (5) **50**, 522 (1900).

stehen in einem lichtdichten Kasten, der nur eine Öffnung hat, in die der photographische Verschluß E eingesetzt ist. Auf einem anderen Tisch, als dem den beschriebenen Kasten tragenden, ist die Lichtquelle

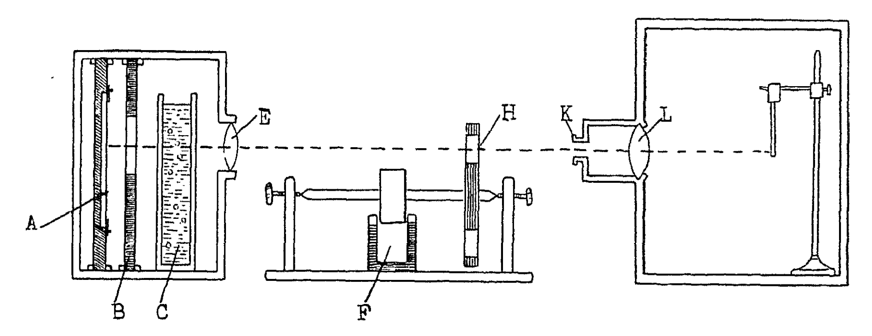


Fig. 87. Die photographische Registrierung der Sedimentation (nach H. S. Allen).
Erklärung im Text.

montiert, die aus einem Magnesiumband besteht, deren Licht durch die Linse L und den verstellbaren Schlitz K auf das Verschlußstück E gerichtet wird. Nahe vor K befindet sich eine kreisförmige Scheibe H von 20 cm Durchmesser, die in gleichem Abstand 12 radiäre Schlitze trägt; diese Scheibe wird durch einen Elektromotor F gedreht, und zwar wird durch Zahnradgetriebe die Geschwindigkeit so geregelt, daß der Abstand zwischen zwei Lichtblitzen $^1/_{50}$ sec beträgt. Der Gang der Untersuchungen, die auch auf schnell fallende Systeme ausgedehnt werden können, ist nun so, daß während des Falles die drehende Scheibe einzelne Lichtblitze auf die Platte fallen läßt, wobei der fallende Körper jedesmal einen Schattenfleck entwirft, während gleichzeitig die Platte seitlich verschoben wird, damit nicht die durch die Vertikalblende B ausgeblendeten Lichtstreifen die Schattenbilder zeitlich vorgehender Aufnahmen überlagern.

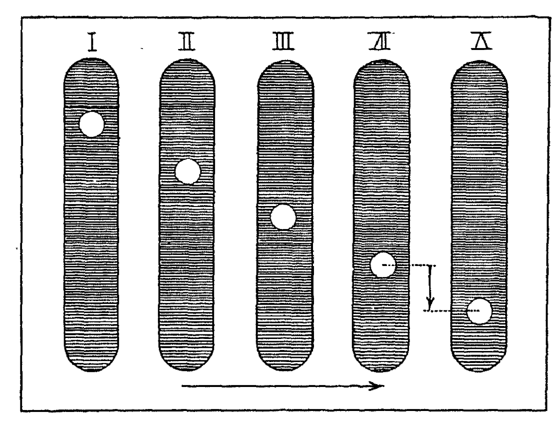


Fig. 88. Photographische Aufnahme des Sedimentiervorganges (nach H. S. Allen).
Die Abbildung ist von rechts nach links zu betrachten. Der scheinbare Aufstieg der fallenden Kugel erklärt sich durch die Umkehr der photographischen Linse.

Die Fig. 88 zeigt schematisch, wie eine entwickelte Platte nach der Aufnahme eines Sedimentationsversuches aussieht. Aus dem vertikalen Abstand der Schatten und der Drehgeschwindigkeit der Scheibe H kann man leicht die Fallgeschwindigkeit des Teilchens berechnen. Auch an dieser Stelle sei auf die Notwendigkeit hingewiesen, zur Elimination des Einflusses des schnellen Falles die Fallgeschwindigkeit nach S. 256 zu korrigieren.

2. Die mikroskopischen Methoden.

Die makroskopischen Methoden sind selbstverständlich nur bei ziemlich grobdispersen Teilchen anzuwenden, abgesehen von der Beobachtung einer „Wolke“ von Teilchen, die, wie erwähnt, nicht empfehlenswert ist. Für derartig grobdisperse Systeme jedoch sind andere dispersoidanalytische Methoden vorzuziehen, so daß die makroskopische direkte Sedimentationsanalyse nur in seltenen Fällen zu gebrauchen ist. Anders ist dies bei mikroskopischer Ablesung der Fallgeschwindigkeit.

Westgren[1]) stellte sich zu diesen Untersuchungen eine Küvette nach folgender Vorschrift her:

„Ein Deckgläschen wurde auf einem Objektträger an drei Kanten mit Pizein festgekittet. Durch Benutzung ausgezogener, gleich dicker Fäden von Pizein konnte eine sehr geradlinige und ebene Begrenzung der mikroskopischen Kammer erzielt werden. An die Öffnung der in dieser Weise entstandenen kapillaren Kammer wurde dann ein Tropfen des zu untersuchenden Sols gebracht, der durch die Kapillarkräfte sofort in die Kammer hineingezogen wurde. Die Öffnung wurde dann mit etwas Vaseline dicht verschlossen.

„Sehr genau wird nun die Fallgeschwindigkeit in folgender Weise bestimmt: Die Teilchen werden durch Zentrifugieren am Boden des Präparates zusammengepreßt, worauf das Präparat mit dem Küvettenboden nach oben am horizontal umgelegten Mikroskop befestigt wird. Die Verschiebung der gesamten Menge der Teilchen wird dann mit einem Okularmikrometer gemessen. Im Mikroskop beobachtet man, wie der Teilchenhaufen von der Pizeinkante hinaus nach oben steigt und sich wie ein Band leuchtender Punkte unter allmählicher Verbreiterung weiterbewegt. Der Verschiebung des Maximums der Teilchenkonzentration, dessen Lagebestimmung während der ersten Stunde keine Schwierigkeit bereitet, entspricht, wie ersichtlich, die Fallgeschwindigkeit.

„Diese Methode wird natürlich mit größtem Erfolg für Sole mit schwereren Teilchen angewendet.“

Als Lichtquelle verwendete Westgren eine Bogenlampe, deren Licht durch einen Paraboloidkondensor auf das Präparat geführt wurde.

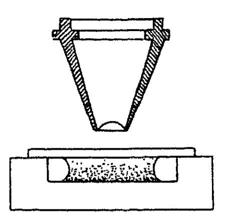
---

[1]) A. Westgren, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 68 (1915).

Eine ähnliche Kammer hat Westgren[1]) verwendet, um den Einfluß der Wandnähe auf die Fallgeschwindigkeit zu untersuchen; sie unterscheidet sich von der eben beschriebenen dadurch, daß das Deckglas nicht parallel zum Objektträger aufgesetzt wurde, sondern schräg.

Da die Herstellung der Kammern einige Übung erfordert, arbeiten andere Autoren mit festen Kammern; so verfuhren Svedberg und Estrup[2]) folgendermaßen:

„Das zu untersuchende disperse System wurde in eine Objektkammer von 0,2 mm Tiefe eingeschlossen, in vertikaler Lage auf den Tisch eines horizontal umgelegten Mikroskops montiert und bei Dunkelfeldbeleuchtung (Paraboloidkondensor von Zeiss-Jena) beobachtet. Mit Hilfe einer Okularskala und einer Stoppuhr bestimmten wir die Fallgeschwindigkeit. Die Optik des Mikroskops war Apochromat-Spezialobjektiv (H. Siedentopf) $f = 3$ mm (von Zeiss-Jena) und Huygenssches Okular 1 oder Achromatobjektiv *DD* (von Zeiss-Jena) und Huygenssches Okular 2. Es wurden Quecksilbersuspension (durch elektrische Zerstäubung hergestellt), Gummiguttsuspension, Milchsaft von Chelidonium laciniatum Mill., Kuhmilch, Sahne von Kuhmilch und Kokosmilch untersucht."



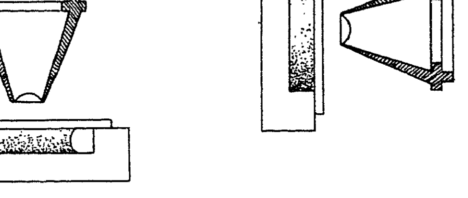


Fig. 89. Die Verwendung von Zählkammern zur mikroskopischen Sedimentationsmessung (nach J. Perrin).
Erklärung im Text.

Perrin[3]) hat ferner die Blutkörperchenzählkammern (s. S. 45) zu diesem Zweck benutzt; diese Zählkammern haben sehr genau angebrachte Strichmarken, so daß sich die Verwendung von Okularmikrometern erübrigt. Die Kammern haben eine Tiefe von 0,1 mm; die Fig. 89 zeigt die Perrinsche Versuchsanordnung.

Bei allen Methoden, die eine der mikroskopischen Messung angepaßte Kammer benutzen, ist darauf hinzuweisen, daß der Einfluß der Begrenztheit der Flüssigkeit sehr erheblich ist. Aus diesem Grunde ist die Anbringung der Ladenburgschen Korrektur (s. S. 258) unbedingt erforderlich.

Da, wie auf S. 271 dargelegt wurde, kolloiddisperse Systeme sich nicht unter dem Einfluß der Erdschwere entmischen, also die kolloiden Teilchen nicht sedimentieren, kommen diese Methoden nicht für solche Systeme in Frage. Aus diesem Grunde wird auch in den meisten Fällen

[1]) A. Westgren, Ann. d. Phys. (4) **52**, 308 (1917).
[2]) The Svedberg und K. Estrup, Koll.-Zeitschr. **9**, 260 (1911).
[3]) J. Perrin, Die Atome, 2. Aufl., 91 (Dresden 1920).

die Beleuchtung des Objekts mit dem gewöhnlichen Abbé schen Beleuchtungsapparat genügen. Wie man jedoch auch z. B. Mikroorganismen, trotzdem sie grobdispers sind, besser bei Dunkelfeldbeleuchtung als bei direkter Beleuchtung sieht, so kann bei den Übergangssystemen, d. h. solchen, deren Teilchengröße in der Nähe von 0,1 μ liegt, die ultramikroskopische Beleuchtung angezeigt sein, wie dies auch Westgren, Svedberg usw. beschrieben haben. Eine eigentliche „ultramikroskopische Sedimentationsmessung" ist dies aber nicht, da, wie erwähnt, Ultramikronen nicht sedimentieren. Wendet man stärkere Kräfte als die Erdschwere an, z. B. die Stöße der Moleküle des Mediums, so erhält man auch bei den kolloiden Teilchen Bewegungserscheinungen, so daß dann die ultramikroskopische Beleuchtung am Platze ist; hierüber wird im § 24 gesprochen werden.

§ 21. Die indirekten Methoden der Sedimentationsanalyse.

1. Übersicht.

In der Praxis der landwirtschaftlichen Boden-Untersuchungen sind seit Jahrzehnten Methoden üblich, die letzten Endes dispersoidanalytische Ergebnisse liefern, wenn dies auch von vielen der älteren Autoren noch nicht erkannt wurde. Es handelt sich um die Apparate der Schlämmanalyse; diese waren, wie Ehrenberg[1]) ausführt, schon anno 1819 von Girard[2]) und 1830 von Schübler[3]) konstruiert worden. Die Schlämmverfahren nehmen eine Mittelstellung zwischen den direkten und indirekten Methoden der Sedimentationsanalyse ein.

Wenn man die Literatur über die Schlämmanalyse durchsieht, so trifft man auf verschiedene ablehnende Beurteilungen. So schreibt z. B. Ehrenberg[4]): „Man muß jedenfalls die Ansicht aufgeben, als sei das Verfahren, wie es jetzt zur Anwendung kommt, wissenschaftlich einwandfrei." Auch die ausführliche Kritik Mitscherlichs[5]) betont die Unzulänglichkeit; er stellt direkt die Behauptung auf: „Die Schlämm-Methode ist für die Bestimmung der ‚Korngröße' der Bodenbestandteile unbrauchbar." Wenn trotzdem an dieser Stelle einige Methoden der Schlämmanalyse ausführlicher diskutiert werden sollen, so geschieht dies in der Erkenntnis, daß nicht die Schlämmanalyse als solche unbrauchbar ist, sondern vielmehr einerseits die Art, wie sie die Landwirte benutzen (z. B. wird das zu untersuchende Material vorher gekocht!, oder vor der Messung anderen merk-

[1]) P. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 88ff. (Dresden 1922).
[2]) H. Girard, Mém. Acad. sc. Inst. France 4 (1819); Ann. d. Phys. u. Chem. 5, 41 (1825).
[3]) G. Schübler, Grundriß der Agrikulturchemie 1, 15 (1830).
[4]) P. Ehrenberg (l. c.), S. 219.
[5]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. 30, 365 (1901).

würdigen Manipulationen unterzogen, denen gegenüber das „Kochen" noch als harmlos bezeichnet werden kann) und andererseits das zu untersuchende Material, z. B. Erdboden, ungeeignet ist; denn in erster Linie wird man Dispersoidanalysen an solchen Systemen anstellen können, deren einzelne Teilchen alle die gleiche chemische Zusammensetzung haben. Daß dies aber bei Böden nicht der Fall ist, zeigt die von Hall[1]) aufgestellte Tabelle, die den Ehrenbergschen „Bodenkolloiden" entnommen ist.

Tabelle 55.

Die Verschiebung der chemischen Zusammensetzung von Bodenfraktionen mit wachsendem Dispersitätsgrad (nach A. D. Hall).

Annähernde Teilchendicke in mm	% des ursprünglichen Bodens	Gehalt in % an		
		Kieselsäure	Eisenhydroxyd	Aluminiumhydroxyd
0,2 —0,04	24	94,6	1,1	3,4
0,04 —0,01	35	92,0	1,2	6,2
0,01 —0,004	11	88,3	1,8	8,5
0,004—0,002	6	61,7	7	23,4
unter 0,002	24	45,9	12,2[2])	30,9

Daß die Schlämm-Methoden verschiedene Nachteile haben, die bei anderen Meßarten weniger in Erscheinung treten, liegt z. B. daran, daß das zu untersuchende Material mit großen Volumina Wasser in Berührung kommt. Dieses kann z. B., wie die Versuche von Korsowitsch[3]) zeigten, bewirken, daß größere Substanzmengen in Lösung gehen, evtl. durch Peptisation; kurz, es können alle die Veränderungen eintreten, die in § 4 besprochen sind.

Da es eine außerordentlich große Anzahl von verschiedenen Schlämmapparaten gibt, muß an dieser Stelle eine Auswahl getroffen werden. Eine solche ist immer subjektiv; so seien hier auch nur einige Methoden erwähnt, die teils der Verfasser aus eigener Anschauung kennt, und mit denen er dispersoidanalytische Untersuchungen angestellt hat, so daß die Garantie der Brauchbarkeit für einwandfreie Verwendung zur Bestimmung der Teilchengröße — nicht der landwirtschaftlichen Bodenanalyse! — übernommen werden kann, teils von erprobt zuverlässiger Seite mitgeteilt worden sind. Die Apparate, mit denen man indirekte Sedimentationsmessungen ausführen kann, lassen sich in sechs Hauptarten einteilen.

A. Apparate, in denen nach einer Sedimentation von bestimmter Dauer die überstehende Schicht abgehebert wird, worauf die in ihr vor-

---

[1]) A. D. Hall, The Soil, 36 (London 1908).

[2]) Ebenso teilt I. M. van Bemmelen (Arch. Néerland. Scienc. exact. natur. [2] 10, 237 [1905]) mit, daß er seit langem beobachtete, wie in schweren Böden der Überrest vom Absatz größere Eisenmengen enthält. Entsprechende Beobachtungen machte auch Th. Schloesing d. Ä. (Compt. rend. 135, 601 [1902]).

[3]) P. Korsowitsch, Journ. f. exp. Landw. 1, 401 (1900).

handene disperse Phase oder das liegenbleibende Sediment nach Filtration und Trocknung zur Wägung gebracht wird. Hierher gehören die Apparate von Atterberg, Kühn, Kopecky, Marquis u. a.

B. Apparate, in denen in bestimmten Zeitabschnitten der sedimentierte Anteil abgezapft und zur Wägung gebracht wird. Apparate von Schloesing d. Ä. u. a.

C. Apparate, in denen durch einen aufsteigenden Wasserstrom je nach dessen Geschwindigkeit verschiedene dispersoidanalytische Fraktionen mitgeführt werden, die nach Filtration und Trocknung zur Wägung kommen; Methode von Nöbel, Schöne u. a.

D. Apparate, in denen in bestimmten Zeitabschnitten der sedimentierte Anteil unter dem Dispersionsmittel gewogen wird. Automatisch registrierende Sedimentiervorrichtungen Odéns.

E. Apparate, in denen die Sedimentation indirekt durch Messung der Dichteänderung der oberen Schichten des Dispersionsmittels bestimmt wird; nach diesem Prinzip arbeiten der Apparat Wiegners und die Flockungsmesser von Wo. Ostwald und v. Hahn u. a.

F. Apparate, in denen durch Bremsung ein bestimmter zeitlicher Zustand des gesamten Sedimentationssystemes fixiert wird, worauf die einzelnen Schichten beliebig analysiert werden können; Methode von Renwick u. a.

Im folgenden sollen von jeder Hauptart die charakteristischsten Vertreter besprochen werden.

Fig. 90.
Der A. Atterbergsche Schlämmzylinder.
Erklärung im Text.

2. Die Methode A. Atterbergs.

Die Schlämm-Methode, die Appiani[1]) zuerst beschrieben hat, und die dann vielfach modifiziert worden ist, besteht darin, daß man die Sedimentation in hohen Zylindern vor sich gehen läßt und nach bestimmter Zeit die über dem inzwischen abgesetzten Niederschlag stehende Flüssigkeit dekantiert. Diese enthält dann alle die Teilchen, die vermöge ihrer Kleinheit noch nicht die gesamte Zylinderhöhe durchfallen haben. Die Fig. 90 zeigt die einfache Apparatur Atterbergs[2]). Die zu untersuchenden Pulver, z. B. Erdbodenproben, die zuerst durch Siebe von den gröbsten Bestandteilen befreit worden sind (Lochgröße 0,6 cm), werden

[1]) L. Appiani, Forsch. a. d. Geb. d. Agr.-Phys. **17**, 291 (1894).
[2]) A. Atterberg, Int. Mitt. f. Bodenkunde 2, Heft 4 (1912); Landw. Vers.-Stat. **69** (1908).

mit Wasser im Zylinder selbst gründlich durchgemischt. Nach bestimmten Zeiten wird mittels des angebrachten „Hebers (!) dekantiert". Man kann den Apparat durch Variation der Fallhöhe und der Beobachtungsdauer für Systeme mit ziemlich weit verschiedenen Dispersitätsgraden verwenden.

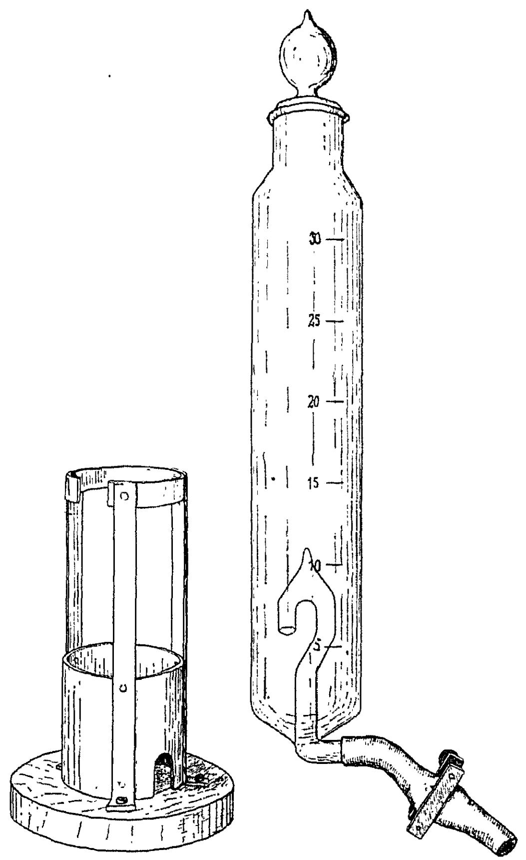


Fig. 91. Der C. Marquissche Schlämmezylinder.
Erklärung im Text.

Eine Modifikation des Atterbergschen Apparates ist der Schlämmapparat von Marquis[1]); die Neuerung besteht darin, daß der „Heber" nach innen verlegt ist und seine innere Öffnung höher über dem Boden des Schlämmzylinders steht (Fig. 91).

Statt des „Hebers" verwendet Kühn[2]) einen am Sedimentations-

[1]) C. Marquis, Int. Mitt. f. Bodenkunde **5**, 410 (1915).

[2]) J. Kühn; näher beschrieben bei F. Steinriede, Anleitung zur mineral. Bodenanalyse, 9 (Leipzig 1889); zit. n. F. Wahnschaffe und F. Schucht, Anl. z. wiss. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., 28 (Berlin 1914).

zylinder 5 cm über dem Boden angesetzten Ablauftubus, der von einem Kautschukstopfen so verschlossen wird, daß die innere Stopfenfläche genau mit der Glaswand abschließt, so daß sich in dem Tubus keine Teilchen ablagern können.

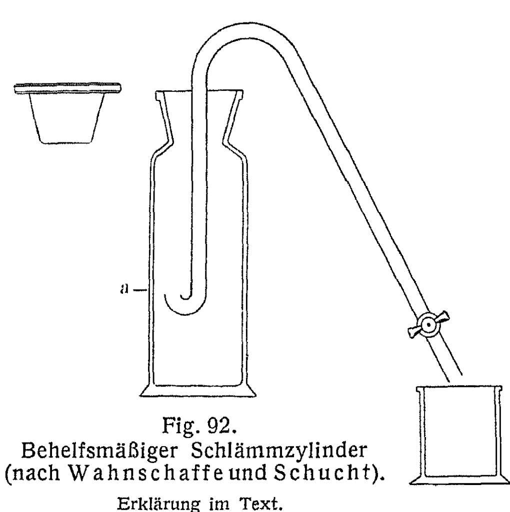


Fig. 92.
Behelfsmäßiger Schlämmzylinder (nach Wahnschaffe und Schucht).
Erklärung im Text.

Wie man sich endlich aus jeder gewöhnlichen Pulverflasche einen „Schlämmzylinder" konstruieren kann, zeigten Wahnschaffe und Schucht[1]) (Fig. 92). Die Abbildung sei ergänzt durch die Maße: Der Zylinder ist 40 cm hoch und 6 cm breit. Genau 200 mm unterhalb der Wasseroberfläche klebt man einen Papierstreifen bei *a* an der Außenseite des Zylinders an; bis zu dieser Marke taucht man sofort nach Beginn der Sedimentation den Heber ein, den man vorher mit Wasser füllt. Die weitere Handhabung versteht sich von selbst.

Durch die Anbringung eines Anblasrohres zur Füllung des Hebers „unterscheidet" sich von dem oben skizzierten Apparaten der Schlämmzylinder Wagners[2]).

Der Vollständigkeit halber sei von älteren Methoden noch die Apparatur von Fadejeff und Williams[3]) erwähnt.

3. Die Methode Th. Schloesings des Älteren.

Eine außerordentlich elegante Methode, die es ermöglicht, zu beliebigen Zeiten des Sedimentationsvorganges, ohne diesen zu unterbrechen, die Quantität des jeweiligen Sediments zu bestimmen, hat Th. Schloesing der Ältere 1903 beschrieben[4]) (Fig. 93). Der Hauptteil des Apparates ist ein Glaszylinder *a* von 33 cm Länge, der nach oben in einen Flaschen-

---

[1]) F. Wahnschaffe und F. Schucht, Anl. z. wiss. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., 26 (Berlin 1914).

[2]) G. Wagner, zit. n. J. König, Die Unters. landwirtsch. u. gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 7 (Berlin 1912).

[3]) Fadejeff und Williams, Forsch. a. d. Geb. d. Agr.-Phys. **17**, 291 (1894); zit. n. J. König, Die Unters. landwirtsch. u. gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl., 7 (Berlin 1912).

[4]) Th. Schloesing, Compt. rend. **137**, II, 369 (1903).

hals, nach unten in ein trichterförmiges Teil ausläuft; letzteres hat am unteren Ende *d* eine lichte Weite von höchstens 3 mm; der unterste, zylindrische Teil ist 1,5 cm lang. In den Zylinder wird die zu untersuchende Suspension eingefüllt (wozu bei 6 cm lichter Zylinderweite ca. 1 Liter erforderlich ist); hierauf wird die untere Öffnung mit dem Finger verschlossen und auf den Flaschenhals ein durchbohrter Stopfen luftdicht aufgesetzt, der das Glasrohr *b* trägt, das vorher mit Wasser gefüllt ist. Nunmehr wird auch bei dem Freigeben der Öffnung *d* kein Wasser austreten. Nach einiger Zeit, deren Bemessung sich nach der Feinheit der dispersen Phase zu richten hat, werden in den kleinen Trichter bei *n* mit Hilfe einer Pipette einige Tropfen Wasser eingefüllt; die gleiche Anzahl Tropfen tritt bei *d* aus und nimmt das bis dahin am tiefsten Punkt des Sedimentationszylinders abgesetzte Sediment mit. Nach Schloesing werden diese Anteile in verschiedenen Behältern, die auf einem kleinen Wagen stehen, aufgefangen. Der Verfasser (v. H.) läßt diese Anteile direkt in gewogene Filter laufen, um das unnötige quantitative Überführen zu ersparen. Diese Methode ist außerordentlich bequem in der Handhabung. Einer der wenigen Nachteile besteht darin, daß in dem unteren konischen Teil des Sedimentationszylinders sehr leicht Sediment liegenbleibt; auch bei steilem Abfallwinkel ist dies kaum zu vermeiden. Ein anderer Übelstand ist, daß sich das enge Ausflußrohr *d* sehr leicht verstopft; dann genügen die wenigen Tropfen, die in dem Trichter *n* zugesetzt werden sollen, nicht mehr, um das Sediment herauszubefördern: dieses kommt vielmehr bei größerem Zusatz ruckweise, wodurch die erforderliche Ruhe des Dispersionsmittels im gesamten Zylinder *a* gestört wird; nach einiger Übung kann man diesen Nachteil der Apparatur jedoch gut vermeiden.

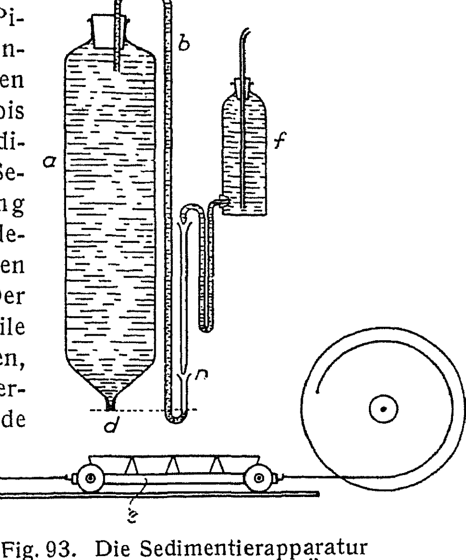


Fig. 93. Die Sedimentierapparatur von Th. Schloesing d. Ä.

a = Sedimentierzylinder, *b* = Füllrohr, *d* = Auslauföffnung, *n* = Fülltrichter, *f* = Mariottesche Flasche, *e* = Automatische Auffangvorrichtung.

Schloesing untersuchte mit diesem Apparat verschiedene polydisperse Sandgemische. Um die Beobachtung 22 Stunden fortsetzen zu können, konstruierte er eine automatische Einrichtung, indem er sich zum Nachfüllen des Wassers einer Mariotteschen Flasche *f* und zum Auffangen

der Proben eines kleinen automatisch bewegten Wagens *e* bediente. In einem von ihm mitgeteilten Beispiel fand er folgende Zahlen:

Tabelle 56.
Fallzeiten und Teilchengrößen von Sandgemischen (nach Th. Schloesing d. Ä.).

Fallzeit	Bezeichnung der Probe	Maximale Teilchengröße
von 0′ bis 5′	S 1	90—70
„ 5′ „ 10′		
„ 10′ „ 20′	S 2	80—65
„ 20′ „ 40′	S 3	70—50
„ 40′ „ 1^h 20′	S 4	50—30
„ 1^h 20′ „ 2^h 40′	S 5	35—20
„ 2^h 40′ „ 5^h 20′	S 6	20—15
„ 5^h 20′ „ 10^h 40′	S 7	
„ 10^h 40′ „ 20^h 20′	S 8	15— 5
„ 21^h 20′ „ (∞)	S 9	

Der letzte Anteil $S9$ wird aus der Differenz der Proben $S1$ bis $S8$ gegenüber der gesamten dispersen Phase extrapoliert. Die Teilchengröße wurde nach Stokes berechnet und durch mikroskopische Messungen einer großen Anzahl von Versuchsreihen kontrolliert.

Fig. 94.
Die v. Benningsensche Schlämmflasche.

Links: In der mit dem Hals nach oben gehaltenen offenen Schlämmflasche wird das zu untersuchende System durch Schütteln durchgemischt. Rechts: Die verschlossene und umgekehrte Schlämmflasche wird sich selbst überlassen; an der (aus linkem Bild sichtbaren) Skala wird die Sedimentshöhe abgelesen.

Während Schloesing das ausfallende Sediment unter Entfernung aus dem System zur Wägung bringen konnte, verfuhren v. Benningsen[1]) und später Clausen[2]) so, daß sie die Sedimenthöhe nach bestimmter Zeit ablasen. Die v. Benningsensche Schlämmflasche ist in Fig. 94 abgebildet. Nach Einfüllen des zu untersuchenden Pulvers und gründlichem Durchmischen mit Wasser wird die verschlossene Flasche umgekehrt aufgehängt, „während man 10 Minuten lang durch Hin- und Herbewegung des Halses *a* das Sedimentieren unterstützt". Selbstverständlich ist infolge dieser etwas eigenartigen Handhabungsweise die Genauigkeit der Methode nicht annähernd der des Schloesingschen Apparates gleichwertig.

[1]) v. Benningsen, zit. n. F. Wahnschaffe und F. Schucht, Anlage z. wiss. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., 26 (Berlin 1914).

[2]) Clausen, Illustrierte Landw. Zeitung **29**, 11 (1899); zit. n. F. Wahnschaffe und F. Schucht, Anl. z. wiss. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., 30 (Berlin 1914).

4. Die Methoden des aufsteigenden Flüssigkeitsstromes.

Die Sedimentationsanalyse mit Hilfe eines aufsteigenden Flüssigkeitsstromes beruht darauf, daß nur die Teilchen sich absetzen, deren Absinkungsgeschwindigkeit infolge ihrer Größe die Geschwindigkeit der aufwärtsströmenden Flüssigkeit überwiegt; wenn letztere bekannt ist, kann man beliebige Zeit lange erschöpfend schlämmen, d. h. so lange, bis die Sortierung vollkommen ist. Der älteste Apparat dieser Art ist der Schlämmungsapparat von Nöbel[1]). Er besteht, wie Fig. 95 zeigt, aus mehreren hintereinander geschalteten birnenförmigen Gefäßen, deren Volumina sich wie $1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3$ verhalten. Das in das kleinste Gefäß vorher eingebrachte Material wird dadurch fraktioniert, daß der Wasserstrom, der aus einem Behälter mit konstantem Flüssigkeitsspiegel in das kleinste Gefäß einströmt und unter zunehmender Verlangsamung seiner Geschwindigkeit (infolge des wachsenden Durchmessers der Schlämmgefäße, nicht aber, wie Nöbel meint, infolge des größeren Volumens dieser, welches belanglos ist!) aus dem größten Behälter abfließt, zunächst sehr verschiedene, allmählich nur noch die feinsten Teilchen mitnehmen kann. Wenn die Schlämmung beendet ist, d. h. wenn in den Hebern klares Wasser läuft, wird der Apparat nach einigem Abwarten in die einzelnen Gefäße zerlegt und der Inhalt jedes Gefäßes zur Wägung gebracht. Kennt man den maximalen inneren Durchmesser der Gefäße, so kann man das Verhältnis der Korngröße der einzelnen Fraktionen zueinander errechnen. — Der große Nachteil dieses Schlämmapparates ist der, daß die trichterförmigen Gefäße „einen zu großen spitzen Winkel besitzen, so daß infolge der dadurch verursachten sekundären Wasserströmungen oft hydraulisch Unwertiges in den Gefäßen abgeschieden wird“ (Schöne).

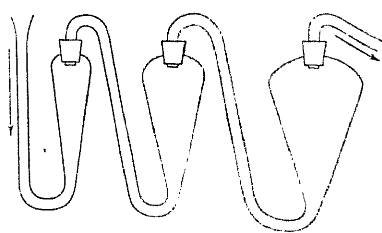


Fig. 95. Der Schlämmungsapparat von Nöbel.
Erklärung im Text.

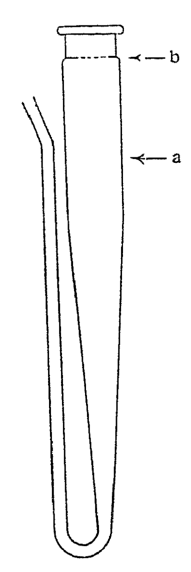


Fig. 96. Der E. Schönesche Schlämmtrichter.
Erklärung im Text.

Der letztgenannte Nachteil ist vermieden worden bei dem Schöneschen Schlämmtrichter[2]), der sich von den Gefäßen Nöbels dadurch unterscheidet, daß, wie Fig. 96 zeigt, auf einen 50 cm langen trichterförmigen Teil ein

[1]) Nöbel, zit. n. F. Wahnschaffe und F. Schucht, Anl. z. wiss. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., 34 (Berlin 1914).

[2]) E. Schöne, Über Schlämmanalyse und einen neuen Schlämmapparat (Berlin 1867).

mindestens 10 cm langes zylindrisches Stück folgt (von *a* bis *b*), das möglichst genau 5 cm im lichten Durchmesser haben soll. Nur durch diese Anordnung ist eine gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet, wie sie einer Berechnung zugrunde gelegt werden muß. Die übrige Versuchsanordnung ist wie bei der Apparatur Nöbels. „Die Schönesche Schlämm-Methode hat sich bei den im Laboratorium für Bodenkunde der Kgl. preußischen geologischen Landesanstalt ausgeführten Untersuchungen seit bald 40 Jahren vortrefflich bewährt" (Wahnschaffe).

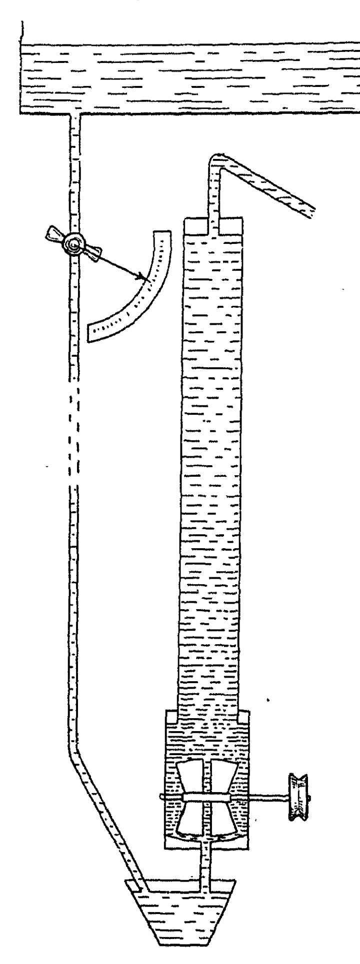


Fig. 97. Der F. W. Hilgardsche Schlämmzylinder.
Erklärung im Text.

Eine weitere Verbesserung des Schöneschen Schlämmzylinders hat Mayer[1]) beschrieben.

Eine Kombination des Nöbelschen Apparates mit dem Schlämmtrichter Schönes hat Kopecky[2]) beschrieben, deren Prinzip die Verwendung einer Serie von zylindrischen Gefäßen ist, um auch bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten die Garantie gleichmäßiger Wasserströmung zu haben.

Den bei Nöbel stets eintretenden und bei Schöne nur bis zu gewissem Grade vermiedenen Nachteil, daß an dem unteren Ende der Schlämmtrichter infolge von Strömungswirbel oder infolge von Zusammenballung Teilchen liegenbleiben, die nach Maßgabe ihres Dispersitätsgrades in den nächstfolgenden Zylinder gehören, vermeidet Hilgard[3]) durch Anbringen eines schnelllaufenden Rührwerkes unterhalb des Schlämmzylinders. Er verwendet, wie Fig. 97 zeigt, nur einen Zylinder und variiert die Strömungsgeschwindigkeit mittels eines Hahnes, der in das Zuführungsrohr unterhalb des Gefäßes mit konstantem Niveau eingebaut ist,

[1]) A. Mayer, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **5**, 228 (1882).
[2]) J. Kopecky, Die Bodenuntersuchungen zum Zwecke der Drainage (Prag 1901).
[3]) F. W. Hilgard, Amer. Journ. of Sc. **6** (1873); Forsch. a. d. Geb. d. Agr.-Phys. **21**, 441 (1879); Polemik mit A. Mayer, ibid. (N. F.) **19**, 193; 102 (1896).

und dessen Stellung vor dem Versuch empirisch für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ausprobiert wird. Der bei jeder einzelnen, von langsamem zu schnellem Tempo fortschreitenden Strömungsgeschwindigkeit mitgerissene Anteil der dispersen Phase wird getrennt aufgefangen und analysiert.

Mayer[1]) führte in einer Kritik des Hilgardschen Apparates aus, daß die Hahnstellung nur in unvollkommener Weise die Einhaltung einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit garantiert, da die Reibung in der Erdschicht die am leeren Apparat festgestellte Geschwindigkeit stark herabsetzen kann. Mayer fand bei einer bestimmten Hahnstellung 48 ccm im leeren Apparat und 44 ccm bei Beschickung mit einem sandigen Erdmuster, also fast 10 % geringere Geschwindigkeit! Hilgard[2]) erwiderte, daß bei nicht allzu großen Einwaagen, die auch andere Fehler (z. B. das Mitreißen hydraulisch ungleichwertiger Fraktionen) verursachen, die Herabminderung der Strömungsgeschwindigkeit im Rahmen der sonstigen Fehlergrenzen liegt.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen Schlämm-Methoden sind von Puchner[3]), Eberhart[4]), Marquis[5]) u. a. angestellt worden; siehe auch Bauer[6]).

5. Die Sedimentwaage von S. Odén.

Die Entfernung des sedimentierten Anteils aus dem Dispersionsmittel in der Art der Schloesingschen[7]) Apparatur (siehe S. 286) ist naturgemäß mit experimentellen Schwierigkeiten verknüpft; aber auch theoretisch einwandfreier erscheint es, das Sediment unter dem Dispersionsmittel fortlaufend zu messen. Dieser Gedanke ist zunächst in ziemlich primitiver Anordnung von Nefedof[8]) in die Praxis umgesetzt worden; später konstruierte, unabhängig von Nefedof, Odén eine Sedimentiervorrichtung[9]), die er dann[10]) weiter zu einem automatisch registrierenden Apparat ausbaute. Wenngleich dieser infolge seiner außerordentlichen Kompliziertheit wohl nur in einem Exemplar in Upsala existiert, so ist dennoch seine Beschreibung wichtig, denn einzelne Teile der Vorrichtung lassen sich leicht auch an anderen dispersoidanalytischen Apparaten verwenden, und vor allem stellt der geniale Apparat Odéns einen bedeutenden Fortschritt in der Entwicklung einer exakten Dispersoidanalyse dar.

---

1) A. Mayer, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **19**, 196 (1896).
2) E. Hilgard, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik, **19**, 402 (1896).
3) H. Puchner, Landw. Vers.-Stat. **56**, 141 (1901).
4) C. Eberhart, Fühlings Landw. Zeitung **58**, 183 (1909).
5) C. Marquis, Intern. Mitt. f. Bodenkunde **5**, 381 (1915).
6) E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. **5**, Heft 4 (1924).
7) Th. Schloesing d. Ä., Compt. rend. **135**, 601 (1902).
8) G. Nefedof, Journ. exp. Landw. **5**, 447 (1902); zit. n. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 88 (Dresden 1922).
9) S. Odén, Int. Mitt. f. Bodenkunde **5**, 257 (1915); Koll.-Zeitschr. **18**, 45 (1916).
10) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **26**, 100 (1919).

Die gesamte Apparatur ist zunächst schematisch in Fig. 98 dargestellt; sie gliedert sich in 3 Hauptteile: nämlich den Fallzylinder, die Waage und die Registriervorrichtung.

Der Fallzylinder besteht aus einem 35 cm hohen Glaszylinder L von 138 mm innerer Weite. In ihm hängt frei schwebend die Fallplatte A, die mittels dünner Goldfäden am Waagebalken befestigt ist. Der Fallzylinder ist gegen plötzliche Temperatureinwirkungen durch einen Filzmantel geschützt; nach oben schließt ihn ein Bleideckel ab. — Außerdem

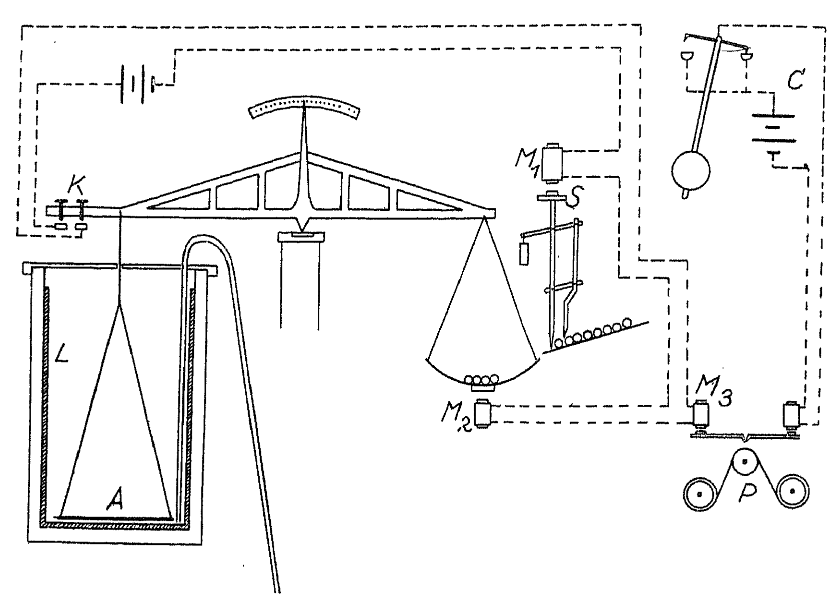


Fig. 98. Schema der automatisch registrierenden Sedimentiervorrichtung (nach S. Odén).

L = Sedimentierzylinder; A = Waagschale zum Auffangen des Sedimentes; K = Kontakteinrichtung; M_1 = Magnet mit Anker S zur Bedienung der Kugeleinrichtung; M_2 = Magnet zum Herabziehen der rechten Waagschale; M_3 = Magnet des Morseschreibers; C = Chronometereinrichtung.

kann mittels Schrauben der Zylinder in horizontaler und vertikaler Richtung verschoben werden, um eine möglichst genaue Zentrierung zu erzielen. Zur Beurteilung der Einstellung, die infolge des Wärme-Isolationsmantels nicht direkt möglich ist, ist an dem Fallzylinder eine Spiegelvisiereinrichtung, sowie eine an einer Schnur in den Zylinder einzusenkende Libelle vorhanden. Endlich befindet sich seitlich am Zylinder ein Heber zur Entfernung des Dispersionsmittels nach Beendigung des Versuches.

Die automatische Waagevorrichtung besteht aus einer gewöhnlichen analytischen, genau ausbalancierten Waage, deren eine Schale durch die Fallplatte ersetzt ist; über deren Aufhängungspunkt ist eine elektrische Kontakteinrichtung angebracht, die folgendermaßen wirkt: Wenn sich

infolge Sedimentation Teilchen auf der Fallplatte ablagern, senkt sich die linke Seite der Waage; hierdurch wird der Kontakt K geschlossen. Der Strom läuft zunächst durch den Magnet M_1, der den Sperrhebel S anzieht und eine Kugel (s. u.) auf die Waagschale fallen läßt. Hierdurch wird das Gewicht des Sedimentes etwas überkompensiert, und die Waage geht in die Ausgangslage zurück; damit dies schneller geschieht, zieht der gleichzeitig unter Strom gesetzte Magnet M_2 die Waagschale zurück. Endlich durchläuft der Strom einen dritten Magneten M_3, der einen Morseschreibhebel in Bewegung setzt. Letzterer bewirkt eine punktförmige Notierung auf dem Morsepapierstreifen P, auf welchen mittels eines zweiten, durch die Chronometerapparatur C betätigten Schreibhebels in regelmäßigen Abständen Zeitmarken aufgebracht werden. Man kann nun nach Beendigung des Versuches an dem Streifen ablesen, wann so viel der dispersen Phase sedimentiert ist, wie dem Gewicht der niederfallenden Kugel entspricht. Als Kugeln verwendet Odén Stahlkugeln, wie sie für Kugellager Verwendung finden; er benutzte 4 Sorten (0,4366 g, 0,1276 g, 0,0544 g, 0,0153 g), die aus einigen Tausend ausgesucht waren (Fehler in der Gewichtsübereinstimmung $< 0,1$ mg).

Man hat also durch Berücksichtigung der Apparatkonstanten und des Registrierstreifens alle Daten, die zur Aufstellung einer Rechnung nach Stokes erforderlich sind, nämlich die Fallhöhe (= Flüssigkeitshöhe im Zylinder) und die Fallzeit (Registrierstreifen); welcher Anteil der dispersen Phase in dieser Zeit niedergefallen ist, ergibt das Kugelgewicht. Letztere Angabe ermöglicht die Aufstellung von Verteilungskurven (s. S. 320).

Außer Bodenanalysen, die Odén[1]) selbst und zahlreiche seiner Mitarbeiter mit dieser automatisch registrierenden Sedimentiervorrichtung gemacht haben, wurden auch kolloidchemisch bedeutende Dispersoidanalysen mit der Apparatur ausgeführt; hervorzuheben sind die Untersuchungen über Quecksilbersole von Nordlund[2]), ferner die Arbeiten von Lindeman[3]) über Platinorganosole u. a.

Nach Honkamp[4]) hofft Pratolongo[5]) mittels eingebrachter Desimeter Odéns Methoden verfeinern zu können.

Eine vollständig analoge Methode, jedoch mit Verzicht auf die automatische Registrierung, hat neuerdings Calbeck und Harner[6]) beschrieben. Die Anordnung ist im Prinzip die gleiche wie die Odénsche. Als Fallraum wird ein Dewarsches Gefäß benutzt. 0,5 g disperse Phase wird in 250 ccm dispergiert, der sedimentierte Anteil wird in Portionen von je 5 mg gewogen. Über die Genauigkeit der Methode wird nichts aus-

---

[1]) S. Odén, Bull. of the Geol. Inst. Upsala **16**, 15 (1918).
[2]) J. Nordlund, Koll.-Zeitschr. **26**, 121 (1920).
[3]) J. Lindeman, Koll.-Zeitschr. **29**, 1 (1921).
[4]) F. Honkamp, Agrikulturchemie, 130 (Dresden 1924).
[5]) U. Pratolongo, Staz. speriment. Agr. ital. **50**, 117.
[6]) J. H. Calbeck und H. R. Harner, Ind. Engin. Chem. **19**, 58 (1927).

gesagt; es ist jedoch anzunehmen, daß die im Verhältnis zur Höhe der Wassersäule (19 cm) beträchtlichen Ausschläge der Waage Wirbel in dem sedimentierten System hervorrufen. Auch aus anderen Gründen, die aus den genauen kritischen Erwägungen Odéns (den die Autoren als Erfinder des Apparates nicht einmal zitieren) folgen, ist die Meßart von Calbeck und Harner nicht als genaue Methode anzusprechen.

Eine genial konstruierte Weiterentwicklung der Odénschen Sedimentswaage stellt die Apparatur dar, die neuerdings Odén in Gemeinschaft mit Coutts, Crowther und Keen[1]) beschrieben haben. Die Anordnung ist in Fig. 99 schematisch wiedergegeben. Der Meßvorgang ist folgender: Wenn sich sedimentierende Teilchen, wie bei der älteren Apparatur Odéns, auf der Waagschale A absetzen, sinkt diese, wodurch ein Kontakt K so betätigt wird, daß die linke Kontaktzunge an den (dick gezeichneten) Kontaktstift anschlägt. Nun fließt der elektrische Strom der Batterie B_1 durch den Magnet M_2, wodurch der Sperrhebel des Uhrwerkes U_2 gehoben wird; dieses bewegt nun den Schlitten Z nach rechts. Der Schlitten Z trägt erstens einen Schreibhebel, der auf der mit konstanter und bekannter Geschwindigkeit rotierenden Trommel T läuft, zweitens einen Kontaktbügel, der durch allmähliches Kurzschließen zweier Widerstände den Gesamtwiderstand W_1 immer mehr verkleinert, wodurch das Solenoid R zunehmend mehr Strom erhält, und zwar erreicht der Strom sein Maximum, wenn der Schlitten Z am rechten Ende der Widerstände W_1 angekommen ist. An dieser Stelle schließt der Schlitten den Kontakt C_1. Dadurch wird der Magnet M_1 unter Strom gesetzt, wodurch, wie bei der älteren Apparatur Odéns, eine Kugel auf die rechte Waagschale befördert wird: Die Waage schlägt um, die linke Kontaktzunge schließt einen Stromkreis, der den Magnet M_3 erregt, wodurch die Sperrklappe des Uhrwerkes U_3 gehoben wird; dieses zieht den Schlitten Z nach links, bis dieser durch den Kontakt O_2 den Strom wieder unterbricht. Nun kann das Spiel von neuem beginnen.

Da durch den rechts unten gezeichneten Widerstand der Strom der Hilfsbatterie so eingestellt werden kann, daß das Solenoid R maximal gerade die Anziehungskraft auf den unter der rechten Waagschale hängenden Anker ausübt, der dem Gewicht einer Kugel entspricht, hat man es mit einer ganz gleichmäßigen Bewegung der Waage zu tun. Auch das Zurückgehen in die Anfangsstellung geschieht nicht ruckweise, da das Solenoid R durch die nach links erfolgende Bewegung des Schlittens Z ganz allmählich außer Strom gesetzt wird. Dies ist der eine große Vorteil gegenüber der älteren Apparatur Odéns. Der andere ist der Ersatz des Morsestreifens durch die Trommel T. Hier zeichnet der Stift des Schlittens Z direkt die Fallkurve auf! Diese ist durch die Linksbewegung des Schlittens Z in Abteilungen zerlegt, die jedesmal dem Gewicht einer Kugel entsprechen. Während also die ältere Apparatur

[1]) R. H. Coutts, E. M. Crowther, B. A. Keen und S. Odén, Proc. Roy. Soc. London **106**, A 33 (1924).

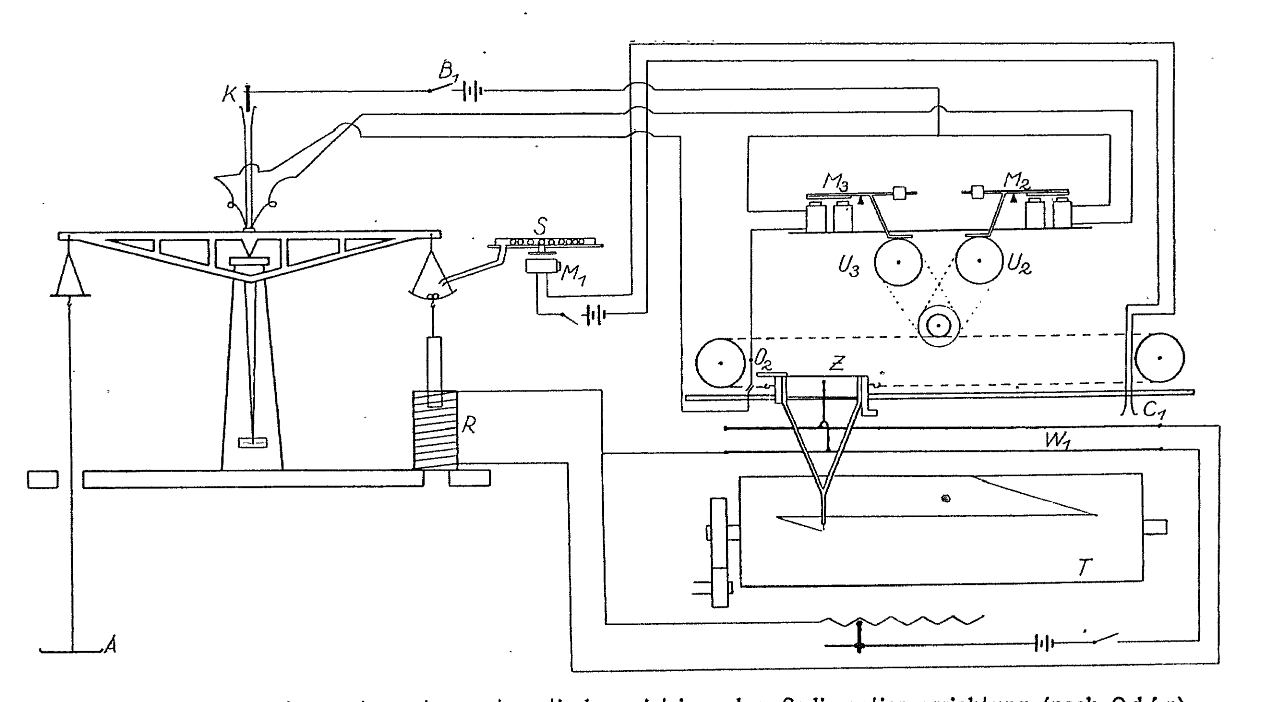


Fig. 99. Schema der verbesserten automatisch registrierenden Sedimentiervorrichtung (nach Odén).

A = Waagschale zum Auffangen des Sedimentes; K = Kontakteinrichtung; B_1 = Batterie; M_2 und M_3 = Magnete, die die Sperrhebel der Uhrwerke U_2 und U_3 bedienen; Z = Schlitten mit Kontaktbügel, der auf dem Widerstand W_1 läuft, und Schreibstift, der auf der Trommel T zeichnet; R = Solenoid zum Herabziehen der rechten Waagschale; M_1 = Magnet, der die Kugeleinrichtung S bedient. C_1 und O_2 = Kontakte, die bei den Endstellungen des Schlittens Z betätigt werden.

Odéns nur einzelne Punkte liefert, deren nachträgliche Verbindung die Fallkurve ergibt, wird hier eine kontinuierliche Registrierung automatisch bewirkt!

6. Die Sedimentationsmessung mit der Mohrschen Waage.

Wenn sich ein disperses System durch Sedimentation entmischt, so ändert sich naturgemäß die Dichte der einzelnen Schichten der Suspension. Von oben nach unten nimmt die Dichte stetig zu. Wenn es nun gelänge,

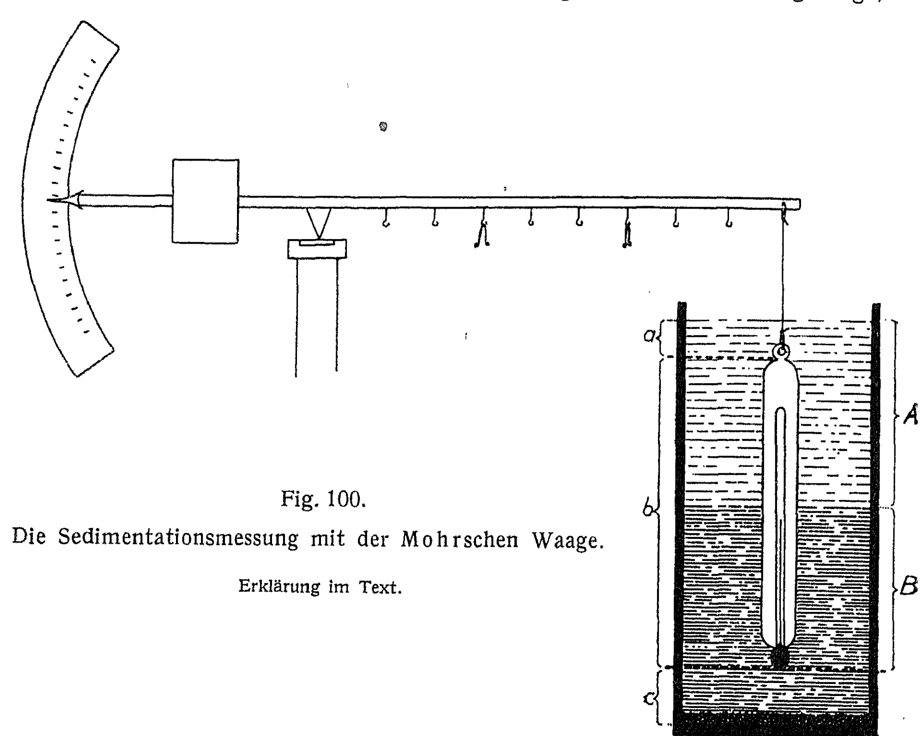


Fig. 100.
Die Sedimentationsmessung mit der Mohrschen Waage.
Erklärung im Text.

die Dichte der einzelnen Schichten zu bestimmen, ohne den Sedimentationsvorgang zu stören, so käme man zu Messungsergebnissen, aus denen man den Dispersitätsgrad nach der Stokesschen Formel errechnen könnte.

Es ist naheliegend, die Dichtemessung zunächst mit der Mohrschen Waage zu versuchen[1]); der Probekörper würde in das sedimentierende System eintauchen. Zunächst würde er ein bestimmtes Gewicht P_1 haben, aus dem sich das spezifische Gewicht des Soles errechnen ließe. Sedimentierten nun die Teilchen, so würde allmählich der Probekörper tiefer eintauchen. In der Stellung der Skizze in Fig. 100 befände sich der Probekörper nur noch zur Hälfte im Sol, zur anderen schon im freien Dis-

[1]) Siehe F.-V. v. Hahn, Diss. (Leipzig 1921); ferner F.-V. v. Hahn, Herstellung u. Stabilität kolloider Lösungen, 58 (Stuttgart 1922).

persionsmittel. Die Waage würde also jetzt eine mittlere Dichte zwischen dem Anfangs- und Endwert anzeigen. Wäre auch die Schicht B frei von der dispersen Phase, so würde der Probekörper in reinem Dispersionsmittel hängen. Aus diesen Darlegungen ersieht man schon, daß die erhaltenen Werte ganz von der Form des Probekörpers abhängen. Bei verschiedener Länge von b wird der Endzustand früher oder später erreicht. Auch die Dicke der Schicht a ist von Bedeutung für die Fallzielzeit; ganz besonders aber für die Anfangszeit der Bewegung des Probekörpers, auf die es hauptsächlich ankommt. Zu diesen zwei schwerwiegenden Nachteilen kommt noch eine experimentelle Schwierigkeit hinzu. Es gelingt kaum, die durch das Auf- und Niedergehen des Probekörpers verursachten Strömungen zu vermeiden, die sich bei allen Sedimentationserscheinungen als äußerst störend für die Beobachtung erweisen.

Etwa gleichzeitig mit v. Hahn hat Schurecht[1]) eine ähnliche Meßart zur Bestimmung der Teilchengröße von Tonsuspensionen vorgeschlagen; allerdings ist diese Methode insofern ein Rückschritt, als Schurecht eine analytische Waage benutzt, deren eine Waagschale entfernt ist; an ihrer Stelle wird ein Glasröhrchen aufgehängt, das durch Quecksilber beschwert ist, so daß der Waagbalken wagrecht liegt, wenn das Röhrchen im Wasser hängt. Diese Methode ist also im Grunde dieselbe wie die von v. Hahn vorgeschlagene und ist nicht, wie Bauer[2]) meint, „in gewisser Hinsicht der von Odén sehr verwandt". Die noch nicht sedimentierte Menge der dispersen Phase soll sich nach der Formel

$$C = \frac{D(S - D_{fl})}{D - D_{fl}}$$

errechnen. (D = Dichte der dispersen Phase, D_{fl} = Dichte des Dispersionsmittels, S = Dichte der Suspension, und C = „das zu errechnende Gewicht des Rohmateriales in 1 ccm der Suspension während des Versuches".)

In derselben Art, aber wieder unter Verwendung einer Mohrschen Waage, arbeitet Rieke. Die folgende Tabelle zeigt die Werte, „die mit diesem Apparat in der Chemisch-Technischen Versuchsanstalt bei der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin aufgenommen sind, indem man durch stetes Tarieren der Waage den Balken in der senkrechten Lage behielt, um Fehlerquellen durch Mitabsinken des Senkgewichtes auszuschalten" [3]).

Aus diesen Daten geht leider nicht hervor, wie groß die Genauigkeit der Methode ist, da die Korngröße des Kaolins nicht nach anderen Methoden bestimmt wurde; der Verfasser ist der Ansicht, daß die oben

[1]) H. G. Schurecht, Journ. Amer. Ceram. Soc. 4, 812 (1921).
[2]) E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 5, Heft 4 (1924).
[3]) Zit. nach E. P. Bauer (l. c.).

angegebenen Fehlerquellen doch eine allgemeine Verwendung der Methode nicht ratsam erscheinen lassen.

Tabelle 57.
Änderung des spezifischen Gewichtes einer Kaolinsuspension beim Absetzen (nach E. P. Bauer).
(10 g Kaolin auf 100 ccm Wasser + 0,3 ccm NH_3.)

Art der Vorbehandlung	Die spez. Gewichte nach Absetzen in der Zeit von							
	6 Std.	12 Std.	18 Std.	24 Std.	36 Std.	48 Std.	60 Std.	72 Std.
Ohne Schütteln, sofort gemessen	1,027	1,016	1,013	1,009	1,005	1,003	1,002	1,001
Ohne Schütteln, nach 2täg. Stehen gemessen	1,036	1,022	1,018	1,012	1,009	1,005	1,004	1,003
Ohne Schütteln, nach 14täg. Stehen gemessen	1,046	1,034	1,029	1,026	1,024	1,022	1,020	1,018
Nach 4stündig. Schütteln gemessen	1,046	1,031	1,025	1,021	1,016	1,010	1,006	1,004
Nach 8stündig. Schütteln gemessen	1,046	1,035	1,029	1,025	1,024	1,023	1,022[1])	1,020

(Spez. Gewicht der Suspension beim Ansetzen: 1,063.)

7. Die Apparatur G. Wiegners.

Eine andere Art der Dichtemessung hat mit großem Erfolg Wiegner benutzt, nämlich diejenige mittels kommunizierender Röhren; diese haben schon Dulong und Petit[2]) zur Bestimmung des absoluten Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber verwendet. Wiegner[3]) beschreibt seine einfache Versuchsvorrichtung folgendermaßen (Fig. 101):

„Links ist die 1 m lange Fallröhre *A* von gleichmäßigem Durchmesser 3,47 cm, die auf 100 cm Länge ca. 950 ccm Wasser faßt. Sie ist vom Einmündungspunkt der Meßröhre *C* an in Zentimeter und Millimeter genau eingeteilt. Unterhalb des Einmündungspunktes *D* der Meßröhre *C* ist sie mit einem Ansatz *B* versehen, der ca. 20 cm lang und nicht kalibriert ist. Die mit der Fallröhre kommunizierende Meßröhre, die durch den gut eingeschliffenen Hahn *D* vom Fallrohr abgeschlossen werden kann, ist ebenfalls in Zentimeter und Millimeter eingeteilt, sie hat einen Durchmesser von ca. 1 cm. (In der Fig. 101 ist der Deutlichkeit halber die Meßröhre *C* in einem gewissen Abstand von der Fallröhre *A* gezeichnet; in Wirklichkeit liegt sie dicht an der Fallröhre an.) Der Ansatz erwies sich bei unseren Messungen für gewisse Böden etwas zu kurz. Es dürfte sich empfehlen, in Zukunft die Meßröhre *C* etwa 10 cm höher an die Fallröhre anzuschließen.

[1]) Im Original Druckfehler: 1,22.
[2]) Siehe z. B. L. Grätz, Lehrb. d. Physik, 4. Aufl., 34 (Leipzig 1917).
[3]) G. Wiegner, Landwirtsch. Vers.-Stat. **91**, 41 (1919).

„Prinzip der Messung: Eine bestimmte Bodenmenge wird mit Wasser bis zu einer bestimmten Fallhöhe, meist 80 cm vom Einmündungspunkte der Meßröhre gerechnet, in den Fall- und Ansatzraum gebracht, wobei der Hahn *D* geschlossen ist. Die Meßröhre wird mit destilliertem Wasser gefüllt; zweckmäßig wird von vornherein eine leicht zu berechnende Überschußmenge über 80 cm hinaus zugegeben. Beide Röhren werden durch gut passende Gummistöpsel verschlossen. Nun wird der Apparat tüchtig geschüttelt und darauf sofort vertikal aufgehängt, der Hahn *D* geöffnet. Das Wasser in der Meßröhre steht höher als das kommunizierende Wasser-Bodengemisch in der Fallröhre, dessen spezifisches Gewicht durch die Beimischung des aufgeschwemmten Bodens erhöht ist. In dem Maße, wie die im Fallraum befindlichen Bodenteilchen mit Stokes-Geschwindigkeit nach unten in den Ansatzraum sinken, nähert sich das spezifische Gewicht der Mischung im Fallrohr dem des reinen Wassers in der Meßröhre; stehen beide Menisken schließlich gleich hoch, so ist der Versuch beendet. Zu jeder beliebigen Zeit läßt sich an der Meßröhre das spezifische Gewicht der Bodenmischung bequem ablesen und daraus die noch im Fallrohr vorhandene Bodenmenge nach einfachen Formeln berechnen."

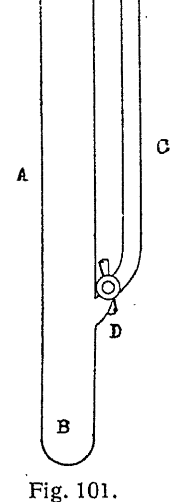


Fig. 101. Der Sedimentationsapparat von G. Wiegner.
A = Fallröhre, *B* = Sedimentansatz, *C* = Meßröhre, *D* = Hahn.

Geßner[1]), der viele Untersuchungen mit dem Wiegnerschen Apparat vorgenommen hat, hat eine sehr einfache und praktische Einrichtung zur automatischen Registrierung angegeben:

„Um das zeitraubende und besonders im Anfang der Analyse nicht sehr genaue Ablesen vom Auge zu umgehen, sollte versucht werden, die Fallkurven genauer aufzunehmen. Die Anregung ging von den Arbeiten Odéns aus, der bekanntlich seine Suspensionen auf eine untergetauchte Waagschale absetzen läßt und die sedimentierte Menge durch eine komplizierte Apparatur automatisch registriert. Der Wiegnersche Apparat zeigte einen einfachen und billigen Weg. Das Absinken der Wassersäule im kleinen Rohr wird auf ein laufendes Band kontinuierlich photographiert und ergibt die Fallkurve. Fig. 102 zeigt das Schema der Apparatur.

„Der Apparat wird in einem Dunkelzimmer aufgestellt. Als Lichtquelle dient eine sog. Soffittenlampe, wie solche zur Rampenbeleuchtung verwendet werden. Der eigentliche Schlämmapparat ist an einer drehbaren Latte am Tisch befestigt, so daß das Umschütteln durch Drehen der Latte erfolgen kann. Die Latte kann in senkrechter Stellung arretiert werden. Vom Moment an, wo der Apparat senkrecht steht, darf durch

[1]) H. Geßner, Koll.-Zeitschr. **38**, 115 (1926).

das Öffnen des Hahns, das Entfernen der Stopfen und Öffnen des Objektivs nur sehr wenig Zeit verloren werden.

„Die Lichtquelle wird etwas abseits vor dem Objektiv des Apparates angebracht, damit nur Lichtstrahlen durch das Wasser der kleinen Röhre in den Apparat hineingebrochen werden und somit auf dem lichtempfindlichen Papier nur die Höhe der Wassersäule als Licht aufgenommen wird. Das Bromsilber- oder Chlorbromsilberpapier ist auf einer rotierenden Trommel vermittels eines Gummibandes aufgespannt. Für die Schlämmanalyse von Böden wird ein Uhrwerk mit zwei Geschwindigkeiten verwendet. Für Probeböden wie überhaupt für die konventionellen Bodenanalysen genügt eine Umdrehung in einer Stunde. Für feinere Böden und meist auch für technische Zwecke benötigt man eine Umdrehung der Trommel in 24 Stunden.“

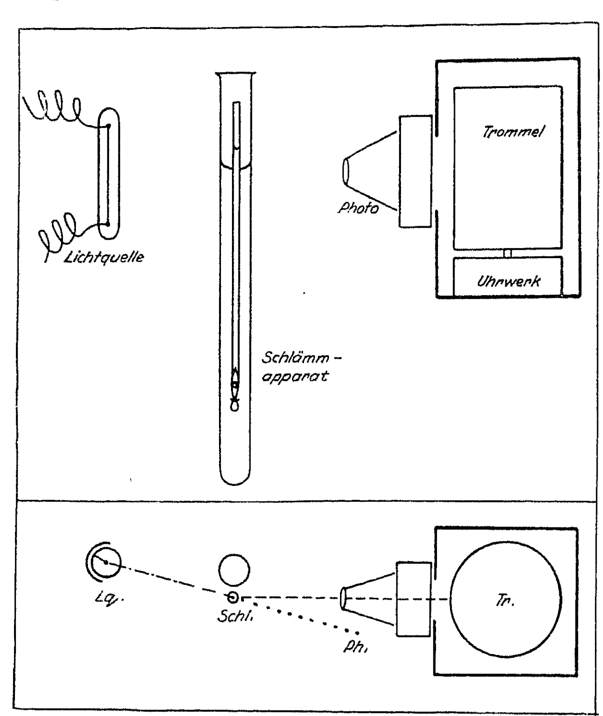


Fig. 102. Die photographische Registrierung der Sedimentation (nach Geßner). Erklärung im Text.

Diese von Geßner beschriebene Apparatur wird neuerdings als „Modifikation nach Lorenz“[1]) in den Handel gebracht[2]); worin die wesentliche Verbesserung gegenüber dem Geßnerschen Apparat besteht, hat der Verfasser leider nicht entdecken können; ihm erschien der sog. Lorenzsche Apparat durchaus identisch mit dem von Geßner beschriebenen.

Diese Apparatur ist von Wiegner hauptsächlich zu Bodenuntersuchungen konstruiert worden; diese sind auch das Hauptanwendungsgebiet des sinnreichen Apparates geblieben, wenn auch Geßner (l. c.) und Andere technische Untersuchungen, z. B. zur Kontrolle eines Mahlvorganges, mit diesem Apparat vorgenommen haben.

[1]) R. Lorenz, Der Papierfabrikant **25**, Heft 34 (1927).
[2]) Zu beziehen durch die Firma F. Huggershoff in Leipzig.

8. Die Zweischenkel-Flockungsmesser.

Eine Weiterentwicklung des Wiegnerschen Apparates stellt der Zweischenkel-Flockungsmesser dar, den Wo. Ostwald und v. Hahn[1]) beschrieben haben. Der Apparat besteht aus einem ca. 130 cm langen U-Rohr, von der in Fig. 103 angegebenen Form. Das weite Rohr hat 6 mm lichte Weite, das enge 3,7 mm. An seinem oberen Ende trägt das enge „Vergleichsrohr" einen Hahn, am unteren Ende ist eine Kugel ausgeblasen, ferner zwischen ihr und der Einmündestelle in die weite „Solröhre" eine Verengung. Dadurch wird das Vermischen der Vergleichsflüssigkeit mit dem Sol eingeschränkt. Das Solrohr hat an der Einmündung des Vergleichsrohres eine geringe Ausbauchung. Der Fortsatz unter dem Solrohr ist ca. 8 cm lang, 8—10 mm weit. An seinem unteren Ende ist ein 5 mm weiter Ausfluß, der durch einen eingeschliffenen Glasstopfen geschlossen werden kann. Am oberen Ende ist das Solrohr derart erweitert, daß die obersten 4 cm eine Weite von 1,2 cm haben. Dadurch wird ein blasenfreies Einfüllen leichter möglich. (Über Abänderungen dieses Normaltypus zur Verwendung des Apparates zu Spezialzwecken s. u.)

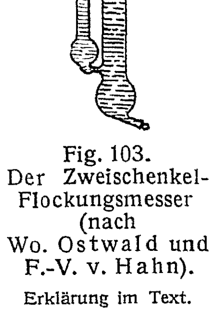


Fig. 103. Der Zweischenkel-Flockungsmesser (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn). Erklärung im Text.

Aus mehreren Gründen muß die Weite der Solröhre und der Vergleichsröhre möglichst genau bekannt sein. Diese Kenntnis ermöglicht einerseits, daß die Ablesung, die ganz analog der oben beschriebenen Vorschriften Wiegners erfolgt, nur am Vergleichsrohr vorgenommen werden muß. Dies ist dann vorteilhaft, wenn man Solen untersucht, die, wie Quecksilbersulfidsole, das Glas ungenügend benetzen oder die, wie Mastixsole, keinen scharfen Meniskus zeigen oder so konzentriert sind, daß sie undurchsichtig sind oder endlich beim Einfüllen stark schäumen. Andererseits ermöglicht nach Geßner[2]) die genaue Kenntnis des Verhältnisses der beiden Röhrenquerschnitte, in solchen Fällen, in denen der Sedimentationsvorgang nicht bis zur gleich hohen Stellung der Flüssigkeiten in beiden Röhren führt, aus der noch vorhandenen Differenz die Nullhöhe zu berechnen.

Die Ablesungen werden an diesem Apparat an einer Spiegelskala gemacht, die von der Höhe von 100 cm (von der Einmündestelle des Vergleichrohrs in das Solrohr an gerechnet) bis 130 cm angebracht ist.

Da die Anwendung des Stokesschen Gesetzes die genaue Kenntnis der Viskosität des Mediums, die sich bekanntlich schon bei geringen Tem-

[1]) Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **30**, 62 (1922).
[2]) H. Geßner, Koll.-Zeitschr. **38**, 119 (1926).

peraturschwankungen sehr stark ändert (siehe S. 273), voraussetzt, muß auf strengste Temperaturkonstanz geachtet werden. Man kann diese durch Montieren des Flockungsmessers in einen mit Watte gepolsterten Holzkasten, der in der Höhe der Skala ein Glasfenster trägt, in genügendem Maße erreichen. Hierdurch erhält der Apparat die in Fig. 104 angegebene Form[1]).

Die Arbeitsweise ist folgende: Man füllt den Apparat zuerst mit der Vergleichsflüssigkeit (z. B. dem reinen Dispersionsmittel) so hoch, daß sie in beiden Schenkeln bis zur Marke 115 cm steht. Dann schließt man den Hahn am Vergleichsrohr und öffnet den Glasstopfen unter dem Fortsatz. Dadurch entleert sich das Solrohr, ohne daß infolge der verengten Stelle am Verbindungsstück die Flüssigkeit aus dem Vergleichsrohr auslaufen kann. Nun spült man das Solrohr mit der Suspension vor und füllt die quantitative durchmischte Suspension bis zur Marke 115 cm ein. Dann öffnet man den Hahn, beobachtet die Verschiebung der Menisken und liest nun in bestimmten Zeitabständen, die sich nach der Geschwindigkeit der Sedimentation und der erwünschten Genauigkeit richten, die Höhendifferenz ab, bzw. berechnet diese aus Ablesungen am Vergleichsrohr. Will man das Vorspülen vermeiden, so wäscht man am besten die Solröhre nach dem Einfüllen und Ablassen der Vergleichsflüssigkeit mit Alkohol und Äther aus, während die Vergleichsflüssigkeit in der Vergleichsröhre ruhig belassen wird, und trocknet dann durch Durchsaugen von trockner Luft. Zu diesem Zwecke ist im Apparat ein kleines Chlorkalziumrohr mit einem auf die obere Erweiterung der Solröhre passenden Gummistopfen beigegeben, das man dann zum Trocknen aufsetzt; man verbindet die Auslauföffnung an dem Fortsatz mit der Wasserstrahlpumpe.

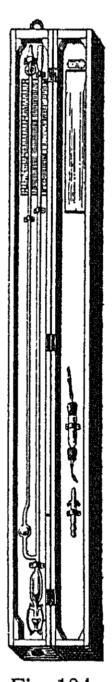


Fig. 104. Der Zweischenkel-Flockungsmesser im Schutzkasten. Erklärung im Text.

Die Wahl der Vergleichsflüssigkeit richtet sich ganz nach dem Zweck, zu dem der Flockungsmesser gebraucht werden soll. Will man tatsächlich bis zur Nullstellung arbeiten, d. h. soll sich das Ende der Sedimentation (die Abwesenheit eines kolloiden Anteiles vorausgesetzt) durch die gleich hohe Meniskenstellung in beiden Röhren anzeigen, so muß man die Lösung als Vergleichsflüssigkeit wählen, die nach der Entfernung der dispersen Phase in dem Sol vorhanden ist. Selbst wenn im Verlauf der Messung sich ein Teil der dispersen Phase im Dispersionsmittel löst, wird man doch in den meisten Fällen das reine Dispersionsmittel wählen,

[1]) In dieser Form wird er von der Glasbläserei von Friedrich Weiß, Leipzig, Liebigstr. 11, in den Handel gebracht.

da der charakteristische Teil der Sedimentation ihr Anfang ist, und da das Ende des Ausfallens sich meist durch einen horizontalen Verlauf der Sedimentationskurven zu erkennen gibt. Eine gewisse Verfeinerung der Messung ergibt sich aus der Verwendung von Flüssigkeiten mit möglichst geringem spezifischen Gewicht als Vergleichsflüssigkeit (Petroläther usw.). Die Nachteile bei dem Gebrauch der organischen Flüssigkeiten bestehen in der Notwendigkeit, nach ihrem Einfüllen das Solrohr gründlichst reinigen zu müssen. In gewissen Fällen ist sogar mit einer Emulgierung am unteren Ende der Vergleichsröhre, wobei beide begrenzt mischbaren Flüssigkeiten zusammentreffen, zu rechnen, die zu bedeutenden Störungen Anlaß geben kann.

Die theoretische Ausdeutung der Versuche ist bei Verwendung einer spezifisch leichteren Flüssigkeit deshalb schwer, weil bei ihrer Anwendung ein erheblicher Teil des Soles in das Vergleichsrohr infolge der bedeutenden Verschiebung eintritt. Dieser Teil ändert natürlich auch seine Dichte infolge der Sedimentation genau so wie die Hauptmenge des Soles im Solrohr. Die so entstehenden Fehler müssen bei Verwendung von spezifisch leichten Flüssigkeiten nachträglich rechnerisch eliminiert werden, weil sie in diesem Falle über die Größe der Fehlergrenze anwachsen können. Der zuletzt erwähnte Nachteil des Übertretens des Soles in das Vergleichsrohr läßt sich außerdem auch so kompensieren, daß man anfänglich nicht bis zur Niveaugleichheit einfüllt, sondern den Meniskus des Soles so tief legt, daß nach vorheriger Berechnung keine Verschiebung beim Öffnen des Hahnes zu erwarten ist. Einen Vorteil bietet dieser Ausweg jedoch nur scheinbar, denn wenn man anfängliches Übertreten des Soles vermeidet, tritt doch im Verlaufe der Sedimentation die Vergleichsflüssigkeit in das Solrohr über. Es hat sich gezeigt, daß dieses Übertreten leicht eine Hemmung der Sedimentation hervorruft; das Sediment staut sich über der Ansatzstelle des Vergleichsrohres. Durch die in der Figur ersichtliche Anordnung der Kugel erreicht man, daß das Sol gegebenenfalls nach dem Übertreten in das Vergleichsrohr nur einen zu vernachlässigenden kleinen Teil der Gesamthöhe ausmacht; aus diesem Grunde ist die Einfüllung bis zur Nullage vorzuziehen.

Vom Wiegnerschen Apparat unterscheidet sich der Zweischenkel-Flockungsmesser durch seine Dimensionen, durch den oberen Ansatz des Hahnes[1]), durch die andere Art der Einfüllung und insbesondere durch die

[1]) Inwiefern der Wiegnersche Apparat den bei dem Zweischenkel-Flockungsmesser „an falscher Stelle angebrachten“ Hahn konstruktiv verbessert aufweist, wie E. P. Bauer meint (Ber. Deutsch. Keram.-Ges. 5, Heft 4 (1924), ist nicht recht klar. Da dieser Autor außerdem den Flockungsmesser so abbildet, daß die Suspension höher steht als die Vergleichsflüssigkeit, ist anzunehmen, daß er das Prinzip der Messung nicht ganz übersieht; hierauf weist auch die falsche Angabe Bauers hin, daß Erhöhung der Viskosität des Mediums zu einer Erniedrigung der Absetzzeit führt!

erheblich höhere Empfindlichkeit. Nach Wiegner kann man mit seinem Apparat auf einen Millimeter genau arbeiten; der Zweischenkel-Flockungsmesser gestattet eine Genauigkeit von 0,1 mm bei Anwendung von Ableselupe und Spiegelskala.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde der Flockungsmesser nicht unbedeutend verbessert. So wurde der Fortsatz unter dem Solrohr zylindrisch gestaltet, wie auf Fig. 103 zu sehen ist; dieser zylindrische Teil erhielt eine Graduierung, so daß man nach beendigter Sedimentation das Sedimentvolumen ablesen kann, dessen Größe ebenfalls dispersoidanalytisch verwertbar ist (siehe § 33).

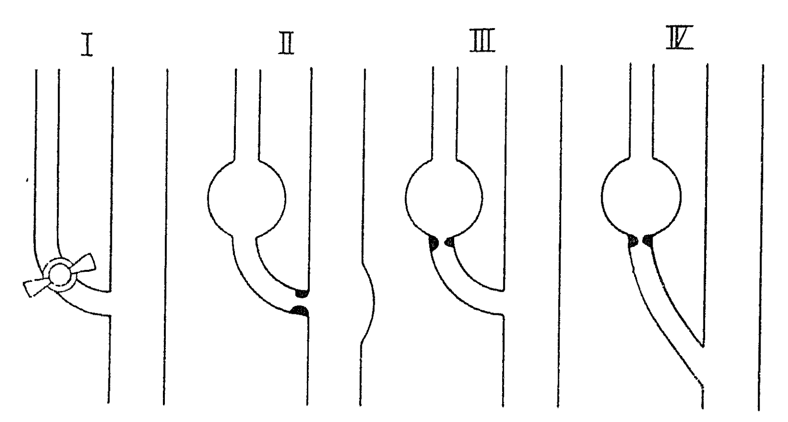


Fig. 105. Das Verbindungsstück des Zweischenkel-Flockungsmessers.

I nach G. Wiegner. II nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn (älteres Modell des Zweischenkelflockungsmessers). III nach F.-V. v. Hahn (neues Modell des Zweischenkelflockungsmessers). IV nach F. Hebler. Alle Zeichnungen schematisch unter Übertreibung des wichtigsten Teiles.

Größte Aufmerksamkeit wurde dem Verbindungsstück zwischen Vergleichs- und Solrohr gewidmet. Verschiedene Ausbildungen dieses Teiles zeigt Fig. 105. Während bei Wiegner keine Kugel vorhanden ist (I), sondern der Hahn die beiden Rohre trennt, wobei das unvermeidliche Schmiermittel des Hahnes bei empfindlichen Systemen zu Fehlern Veranlassung geben kann, ist bei dem älteren Modell des Zweischenkel-Flockungsmessers die verengte Stelle (II) direkt an der Einmündung des Solrohres angebracht. Umfangreiche vergleichende Untersuchungen ergaben, daß es vorteilhafter ist, die Verengung an den unteren Teil der Kugel anzusetzen (III); es läuft dann beim Ablassen des Solrohres das kurze Verbindungsstück auch leer. Füllt man nun die durchgemischte Suspension ein, so wird die dort befindliche Luft in das Vergleichsrohr gedrückt und gelangt in Perlen durch dieses nach oben. Dadurch wird erreicht, daß die Suspension auf die Vergleichsflüssigkeit trifft, wenn sie einen horizontalen Spiegel hat, wodurch eine viel schärfere Grenzlinie erreicht wird; diese aber gestattet wieder

eine genaue Bestimmung der Höhe von der Einmündungsstelle des Vergleichsrohres in das Solrohr bis zur Grenzlinie; diese Höhe ist in Rechnung zu ziehen, da in ihr infolge Sedimentation dieselben Dichteveränderungen stattfinden wie im Solrohr. Mit der Abänderung, die in Fig. 104, IV skizziert ist, hat Hebler[1]) gute Erfahrungen gemacht.

Zu der Füllung des eben beschriebenen „Präzisionsmodelles" des Zweischenkel-Flockungsmessers sind immerhin 50 cm³ des zu untersuchenden Systemes erforderlich. Da diese Menge für viele Fälle noch zu groß ist, hat v. Hahn noch eine Abart des Apparates konstruiert[2]), die unter dem Namen eines „medizinischen Modells" im Handel ist (Fig. 106). Dieses hat eine Solröhre von 3 mm Weite. Da das Einfüllen in diese Röhre ohne Blasenbildung nicht möglich ist, trägt es eine besondere Vorrichtung zum Einfüllen, die in Fig. 106 wiedergegeben ist. Die Handhabung dieses Apparates ist folgende: An dem unteren Ende des Ansatzes unter dem Solrohr wird kein Stopfen, sondern eine kurze Glasröhre mit Hahn *c* angesetzt, an die ein Gummischlauch von 150 cm Länge angebracht wird, der oben einen kleinen Scheidetrichter mit Hahn *d* trägt. Man füllt nun zunächst beide Röhren mit der Vergleichsflüssigkeit, indem man den gefüllten Scheidetrichter senkt, und nach Öffnen der Hähne *a*, *b*, *c* und *d* ihn langsam wieder hebt. Dadurch steigt die Flüssigkeit in beiden Röhren gleichmäßig auf; ist diese bis zur Marke 1150 mm hochgestiegen, schließt man den Hahn *a* am Vergleichsrohr *V*. Nun hebt man den Scheidetrichter weiter, bis die Flüssigkeit in den Hahn *b* über dem Solrohr *S* steigt; dann schließt man auch diesen. Nun füllt man in den graduierten Füllzylinder *F* das zu untersuchende System (z. B. eine Blutkörperchenaufschlämmung), nachdem man es sorgfältig durchgeschüttelt hat. Hierauf wird der Hahn *b* wieder geöffnet und der Scheidetrichter langsam gesenkt. Man füllt dadurch die zu untersuchende Dispersion in das Solrohr *S* ein, wobei man darauf achten muß, daß sich die scharfe Grenze zwischen dem reinen Dispersionsmittel und der zu untersuchenden Dispersion nicht zu stark verwischt. Ist diese Grenze bis unter den Hahn *c* vorgerückt, schließt man diesen und kann nun die Messung in der gleichen Weise beginnen wie bei

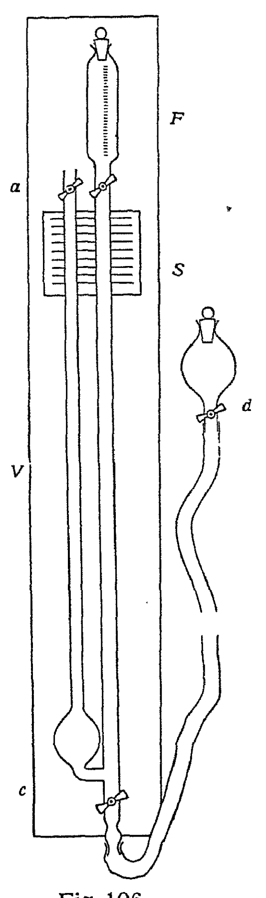


Fig. 106. Das „medizinische Modell" des Zweischenkel-Flockungsmessers (nach F.-V. v. Hahn). Erklärung im Text.

[1]) F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **36**, 42 (1924).
[2]) Ebenfalls zu beziehen durch Fr. Weiß, Leipzig, Liebigstr. 11.

dem Präzisionsmodell. Hat man die richtige Menge in den graduierten Füllzylinder eingefüllt, so steht die Suspension bei Beginn der Messung ebenfalls 1150 mm hoch. Der Apparat hat sich bei der Messung der Agglutination der Blutkörperchen sehr gut bewährt. Da die Röhren sehr eng sind, muß man die Konzentration der Aufschlämmung so wählen, daß kein Verstopfen in der Solröhre eintreten kann.

Im Gegensatz zu der Wiegnerschen Apparatur, bei der die Suspension im oben durch Gummistopfen verschlossenen Apparat durch Umkippen nochmals durchgemischt werden kann, muß man sich bei dem Zweischenkel-Flockungsmesser mit gründlichem Durchmischen vor dem Einfüllen begnügen. Hieraus erwächst die Notwendigkeit, den Einfüllvorgang so schnell wie möglich nach dieser Manipulation zu beenden. Hierbei ist nicht zu vermeiden, daß die normale Einfüllhöhe von 115 cm über- oder unterschritten wird. In diesen Fällen wurde die abgelesene Höhendifferenz so mit Hilfe eines rechnerisch ermittelten Faktors umgerechnet, daß sie dann die Größe hat, die sie bei einer Einfüllung bis zu 115 cm haben würde[1]). Es ist einleuchtend, daß die Differenz an demselben System durch höheres Einfüllen wächst, da sie ja eine Funktion der absoluten Höhe der Flüssigkeitssäulen ist.

Eine andere Korrektur ist deshalb empfehlenswert, weil sich verschiedene Kurven dann am besten vergleichen lassen, wenn ihre Anfangspunkte die gleichen Koordinaten haben. Nun hängt die absolute Größe der Höhendifferenz in der Minute 0 nach dem Einfüllen bei sonst gleichen Bedingungen von der „Dichte" der Systeme ab. (Wegen der Anwendung des Begriffes der „Dichte" sei auf die zitierte Arbeit von Wo. Ostwald und v. Hahn[2]) verwiesen.) Ein gleicher Ausgangspunkt der Kurven ist also nur bei Aufschlämmungen gleicher Dichte zu erwarten. Um auch dann die Vorteile leichterer Vergleichsmöglichkeit zu haben, wenn die anfänglichen Dichten kleine Differenzen untereinander aufweisen, rechnet man jede Kurve so um, daß sie mit der Differenz 100 beginnt. Zu diesem Zweck wird die ursprüngliche Kurve graphisch bis zum Schnitt mit der Ordinate extrapoliert und so die Differenz bei der Minute 0 ermittelt; sie wird gleich 100 gesetzt; die übrigen Höhendifferenzen werden dann in diesem Verhältnisse umgerechnet.

Zum besseren Verständnis dieser Meßart ist in der Tabelle 58 eine Zahlenreihe wiedergegeben, die F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn[3]) bei der Untersuchung einer Rußart erhielten. Die erste Spalte enthält die Zeit in Minuten nach dem Einfüllen der Aufschlämmung in den Flockungsmesser. Die zweite und dritte Spalte die abgelesenen Höhen im Vergleichs-

---

[1]) Den von Fr. Weiß, Leipzig, Liebigstr. 11, gelieferten Apparaten wird außer einem Prüfungsausweis eine Umrechnungstabelle zur Ermittlung des Faktors beigegeben.

[2]) Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **30**, 62 (1922).

[3]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 97 (1922).

und Solrohr; die vierte die Differenz zwischen den beiden Höhen. Die fünfte Spalte bringt die Umrechnung auf die Normalhöhe 115, wozu der im Kopf der Tabelle eingetragene Faktor benutzt wird. Die sechste Spalte endlich bringt die Umrechnung auf die Anfangsdifferenz 100, wobei die graphisch extrapolierte „Differenz bei Minute 0" benutzt wird. Wenn man diese zweite Umrechnung auf die Anfangsdifferenz 100 vornehmen will, ist die Korrektur auf die Normalhöhe 115 natürlich überflüssig.

Tabelle 58.

Die Umrechnung der Meßwerte auf Normalbedingungen (Zweischenkel-Flockungsmesser) (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Ruß „Wegelin Nr. 4". 1%ige Aufschlämmung in 49%igem Alkohol. Vergleichslösung: 49%iger Alkohol. Umrechnungsfaktor: 1,045. Differenz bei Minute 0: 7,8.

Zeit	Höhen links	Höhen rechts	Differenz	Normalfüllung	Anfang = 100
1	1109,5	1102,8	6,7	7,0	89,8
4	1110,0	1104,8	5,2	5,4	42,1
7	1109,0	1104,5	4,5	4,7	36,6
11	1108,5	1104,5	4,0	4,2	32,8
16	1108,0	1104,8	3,2	3,3	25,2
28	1106,9	1105,0	1,9	2,0	16,2
40	1106,5	1105,0	1,5	1,6	12,5
60	1106,6	1105,3	0,7	0,75	6,8
80	1105,7	1105,4	0,3	0,3	3,2
96	1105,5	1105,5	0,0	0,0	0,0

Eine außerordentlich hohe Genauigkeit ließ sich mit einer Weiterentwicklung erzielen, die v. Hahn[1]) beschrieben hat. In Fig. 107 ist die Apparatur schematisch wiedergegeben. Man erkennt in der Mitte die beiden Schenkel (Vergleichsrohr und Solrohr) des Flockungsmessers. Von dem rechts auf einer Mikrometerschraube stehenden Gefäß aus wird das Solrohr gefüllt, von dem feststehenden entsprechenden Gefäß links aus das Vergleichsrohr. Bei geschlossenem Hahn *b* und geöffnetem Hahn *a* und *c* wird abgewartet, bis sich etwaige Höhendifferenzen in den erwähnten Außengefäßen ausgeglichen haben. Dann wird Hahn *a* geschlossen, *b* geöffnet und die Verschiebung der Höhen abgewartet, die sich genau so wie im Zweischenkel-Flockungsmesser im Verhältnis der spezifischen Gewichte einstellen werden. Nun wird der Hahn *c* geschlossen und die Hähne *d* und *e* geöffnet. In dem zwischen diesen befindlichen Glasrohrstück befindet sich eine trübe Flüssigkeit, deren Verschiebung — die der Sedimentation entspricht — man mit dem Mikroskop beobachtet und sofort mit der Mikrometerschraube unter dem rechten Gefäß kompensiert.

[1]) F.-V. v. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 504 (1921).

An der Stellung der Schraube kann man die jeweilige Höhendifferenz ablesen. Dieser Apparat eignet sich vorzüglich zur Untersuchung sehr verdünnter Systeme, da die einer Apparatur von Frivold nachgebildete Ableseart die feinsten Änderungen wahrzunehmen erlaubt. Diese hohe Empfindlichkeit macht jedoch eine ganz besonders genaue Temperaturkonstanz notwendig; deshalb ist die Apparatur, soweit sie in Fig. 106 von der gestrichelten Linie umrandet ist, in ein Wasserbad eingestellt, das mit elektrischem Rührer und Beckmann - Thermometer ausgestattet ist.

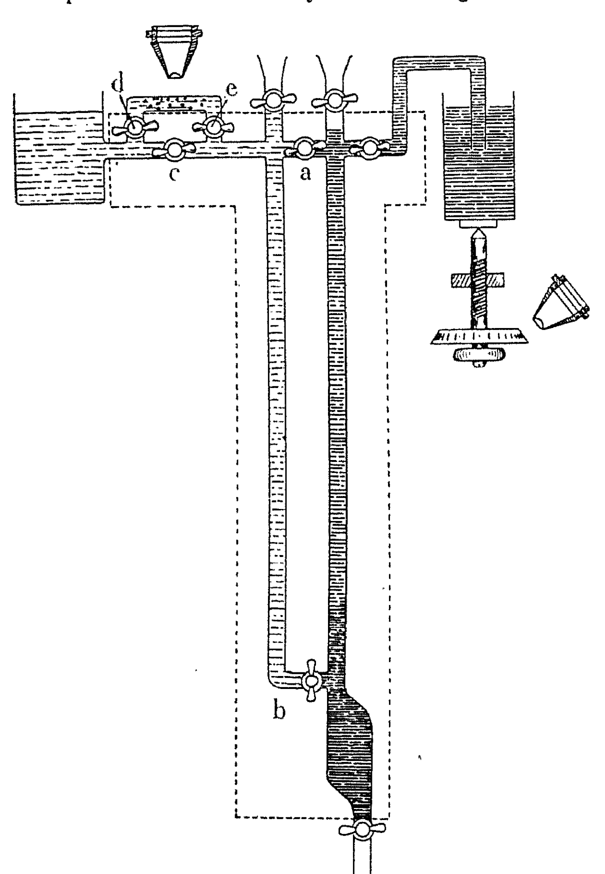


Fig. 107. Zweischenkel-Flockungsmesser mit Frivold-Ablesung (nach F.-V. v. Hahn).
Erklärung im Text.

Eine interessante Verfeinerung des Zweischenkel-Flockungsmessers wurde von Kelly[1]) beschrieben. Die Fig. 108 zeigt den einfachen Apparat. Die etwas unhandliche Länge des Zweischenkel - Flockungsmessers (120 cm) (die notwendig ist, da die Größe der Niveaudifferenz eine Funktion der Gesamthöhe der Flüssigkeitssäulen ist) reduzierte Kelly auf 34 cm und erhöhte dafür die Genauigkeit der Ablesung durch Umbiegen des Vergleichsrohres dicht unter der Stelle, an der die Niveauverschiebung beobachtet wird. Kelly verzichtet auf die Ablesung der Niveaudifferenz und liest nur, wie es auch für spezielle Fälle der Messung im Zweischenkel-Flockungsmesser vorgeschlagen wurde (siehe S. 301), am Vergleichsrohr ab. Da man durch Annäherung des stumpfen Umbiegewinkels an einen rechten die

[1]) W. J. Kelly, Industr. and Engin. Chem. **16**, 928 (1924).

Feinheit der Ablesung immer weiter treiben kann, gelang es Kelly, auch mit verdünnteren Systemen zu arbeiten, als es der Zweischenkel-Flockungsmesser gestattet (1—2 % gegenüber 5—15 %). Dies bietet natürlich auch für die theoretische Ausdeutung der Versuche einen erheblichen Vorteil, da die Anwendung der v. Smoluchowskischen Korrektur (S. 261) um so weniger nötig ist, je verdünnter die Suspensionen sind. Ein besonderer Vorteil, den die Reduzierung der Abmessungen bietet, ist vor allem die Möglichkeit, den gesamten Apparat in einem Thermostaten unterzubringen, in welchem die Temperatur natürlich ganz anders konstant gehalten werden kann als in dem ebensooft geforderten, wie selten erreichbaren „Zimmer mit konstanter Temperatur".

Zur Vermeidung der Kapillarwirkung, infolge deren die Flüssigkeit schon von vornherein im Vergleichsrohr C (das bei Kelly 2 mm Weite hat) höher steht als im Solrohr A, bestimmt Kelly zunächst durch Einfüllen des reinen Dispersionsmittels den „Nullpunkt" in dem umgebogenen kapillaren Vergleichsrohr C. Dann schließt er den Hahn E und entfernt das Dispersionsmittel aus dem Solrohr A und füllt hierauf die Suspension ein. Trotz einer genauen Fehlerberechnung, mittels deren Kelly zu einer Genauigkeit von 1 % gelangt, übersieht er doch die Schwierigkeit, die darin liegt, daß bereits unvermeidlich kleine Differenzen in dem einzufüllenden Volumen diesen Nullpunkt erheblich verschieben. Bei einer Flüssigkeitshöhe von 25 cm (von der Einmündungsstelle des Vergleichsrohres an gerechnet) hat man z. B. bei einer 2%igen Suspension eine anfängliche Niveaudifferenz von 2,5 mm zu erwarten. Um die Länge des umgebogenen Stückes des Vergleichrohres (20 cm) voll auszunützen, was notwendig ist, um die gleiche Genauigkeit zu erreichen wie im Zweischenkel-Flockungsmesser, muß der Winkel des Vergleichsrohres 91° 30′ betragen. Wird nun von der Suspension nur 0,01 ccm mehr eingefüllt als zur Bestimmung des Nullpunktes, so verschiebt sich dieser bereits um 1 % (2 mm). Da diese Genauigkeit bei dem erforderlichen schnellen Einfüllen der Suspension (etwa 100 ccm) nicht im entferntesten zu erreichen ist, empfiehlt sich die Verwendung des Kellyschen Apparates offensichtlich nicht in den Fällen, in denen die Suspension einen kolloiden Anteil enthält, in denen also die Niveaudifferenz in endlichen Zeiten nicht auf C zurückgeht. Bei allen

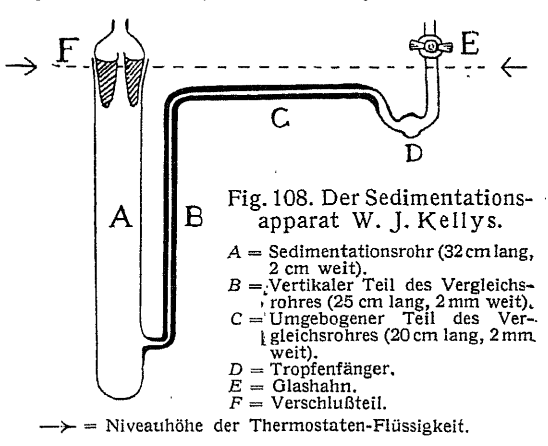


Fig. 108. Der Sedimentationsapparat W. J. Kellys.

A = Sedimentationsrohr (32 cm lang, 2 cm weit).
B = Vertikaler Teil des Vergleichsrohres (25 cm lang, 2 mm weit).
C = Umgebogener Teil des Vergleichsrohres (20 cm lang, 2 mm weit).
D = Tropfenfänger.
E = Glashahn.
F = Verschlußteil.
—≻ = Niveauhöhe der Thermostaten-Flüssigkeit.

Untersuchungen hingegen, bei denen man auf die Kenntnis der Nullstellung verzichten kann — sei es, daß es nur auf die Sedimentation der größten Teilchen, also auf den Anfangsteil der Kurve ankommt, sei es, daß das System grobdispers ist, so daß die Nullstellung bei Beendigung des Versuches sicher erreicht wird —, ist die Verwendung der Kellyschen Modifikation des Zweischenkel-Flockungsmessers sicher empfehlenswert.

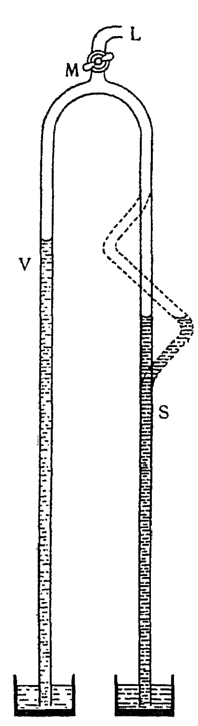


Fig. 109. Der geschlossene Zweischenkel-Flockungsmesser (nach F.-V. v. Hahn). Erklärung im Text.

Eine automatische Ablesevorrichtung für die Kellysche Abart des Zweischenkel-Flockungsmessers beschrieben Lambert und Wightman[1]). Sie beruht darauf, daß in gleichen Zeitabständen das horizontale Stück des Vergleichsrohres photographiert wird. Nach jeder Exposition rückt die Platte um eine kleine Strecke seitwärts, wodurch die einzelnen Aufnahmen der stärker reflektierenden Wassersäule im Vergleichsrohr *C* nebeneinander zu stehen kommen; ihre Begrenzung, nach dem Hahn *E* zu, bildet dann die — auszuwertende — Sedimentationskurve.

Dem Zweischenkel-Flockungsmesser wie dem Wiegnerschen Apparat haften als Nachteile an, daß eine Vermischung von Suspension und Vergleichsflüssigkeit nicht vermeidbar ist, ferner daß zwischen vollendetem Durchmischen und der ersten Ablesung kostbare Zeit verstreicht. Beide Nachteile werden bei Verwendung des sogenannten geschlossenen Zweischenkel-Flockungsmessers vermieden, den v. Hahn[2]) beschrieben hat. Auch diese einfache Apparatur, die schematisch in Fig. 108 abgebildet ist, beruht auf dem Prinzip der kommunizierenden Röhren. Sie besteht ebenfalls aus zwei Röhren *S* und *V* wie bei der ersten Apparatur, die aber nicht wie beim offenen Zweischenkel-Flockungsmesser unten, sondern oben verbunden sind. In dem Verbindungsstück befindet sich ein Ansatzrohr *L* mit Glashahn *M*. Die beiden Röhren tauchen in zwei Schalen ein, in denen sich das Sol und die Vergleichsflüssigkeit (also meist Wasser) befinden. Werden nun durch das Rohrstück *L* die Flüssigkeiten hochgesaugt, so steigen sie im Verhältnis ihrer spezifischen Gewichte. Schließt man den Glashahn *M*, so zeigt sich dieselbe Erscheinung wie im Wiegnerschen Apparat. Da in dem Gasraum der Druck stets der gleiche sein muß, erfordert eine Verschiebung des einen Meniskus die entgegen-

---

[1]) R. H. Lambert und E. P. Wightman, Journ. Opt. Soc. America **11**, 395 (1925).
[2]) F.-V. v. Hahn, Diss. (Leipzig 1921).

gesetzte des anderen. Besonders bequem an dem Apparat ist der Umstand, daß man jederzeit das Sol ablassen kann.

Eine weitere Verfeinerung der Messung wurde auf zwei Arten zu erreichen versucht. Einmal durch eine Abänderung der Apparatur, wie sie durch die punktierten Linien in der Fig. 109 angegeben ist. An der Stelle, wo die Verschiebung des Solmeniskus eintreten muß, wurde die Röhre umgebogen. Auch die Skala wurde parallel zur neuen Richtung gelegt. Die Ablesungen hatten jetzt nicht mehr die Bedeutung der Höhe der Flüssigkeitssäule. Die Höhen mußten vielmehr erst unter Berücksichtigung des Winkels (in dem angegebenen Falle 32°) berechnet werden. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß jede Höhenänderung sich in fast doppelter Vergrößerung in dem Vorwärtsschreiten der Flüssigkeit in der schrägen Röhre zeigt. Die Röhre zur Erreichung eines größeren Effektes noch flacher zu biegen, geht nicht an, weil sonst das Sediment sich ungleich in dem schrägen Teil der Röhre ablagert, was zu Störungen Anlaß geben kann. Ähnlich wie bei der oben beschriebenen Apparatur Kellys würde ein stärkeres Umbiegen, das die Größe der Ausschläge beliebig steigern könnte, wohl am Vergleichsrohr möglich sein.

Eine zweite Verfeinerung wurde durch Anwendung einer spezifisch leichteren Flüssigkeit als Wasser versucht. So wurde hauptsächlich Petroleum mit der Dichte 0,72 angewandt. Der Unterschied ist aber nicht besonders groß. Er beträgt ungefähr 9—17 % der mit Wasser erhaltenen Differenz der Höhenunterschiede vor und nach der Sedimentation von Solen mittlerer Konzentration. Deshalb wurde diese Art nicht weiter verwendet.

Zwei Umstände lassen zunächst die Messungen mit dem geschlossenen Zweischenkel-Flockungsmesser unpraktisch erscheinen. Zunächst können die Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen eigentlich genau nur durch je zwei Messungen (am oberen Meniskus im Rohr und an der Flüssigkeitsoberfläche in der Schale) bestimmt werden, es sind demnach vier gleichzeitige Messungen erforderlich. Wenn jedoch das Verhältnis der Rohrweiten zu dem Durchmesser der Schalen bekannt ist, so kann die Ablesung an der Oberfläche der Flüssigkeit in den Schalen fortfallen; in vielen Fällen ist aber die Niveauänderung in den Schalen überhaupt zu vernachlässigen. Ebenso vermeidlich ist der vermeintliche Nachteil, daß die absoluten Höhen der Flüssigkeitssäulen in den beiden Röhren, die mit h_v und h_s bezeichnet werden sollen, mit wechselnder Temperatur und wechselndem Druck stark veränderlich sind, da das abgesperrte Gasvolumen auf beides anspricht. Wenn man der Ausrechnung nicht die Differenz $h_v - h_s$ zugrunde legt, sondern das Verhältnis dieser Differenz zur absoluten Höhe der Wassersäule, also $\frac{h_v - h_s}{h_v}$, ist die Höhenänderung mit der Temperatur belanglos; durch diese Maßnahme erreicht man ferner gleichzeitig, daß man nicht stets bis zu einer bestimmten Höhe hochsaugen muß.

Mit dem Zweischenkel-Flockungsmesser sind zahlreiche Messungen zur technischen Dispersoidanalyse ausgeführt worden. Unter anderen berichteten F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn[1]) über die Sedimentationsanalyse von Ruß und Graphit, ferner F.-V. v. Hahn[2]) über allgemeine technische Dispersoidanalyse.

Zur Veranschaulichung der Größe der Ausschläge, die im Zweischenkel-Flockungsmesser bei verschieden dispersen Teilchen erhalten werden, errechnete Hebler[3]) folgende Werte:

Tabelle 59.
Dispersitätsgrad und Fallzeit (nach F. Hebler).

Teilchenradius in μ	Falldauer cm/sek.	Falldauer bei 115 cm (Höhe des Solrohrs im Zweischenkel-Flockungsmesser)
10	$10^{-4} \cdot 272{,}5$	1,17 Stunden
1	$10^{-6} \cdot 272{,}5$	4,88 Tage
0,1	$10^{-8} \cdot 272{,}5$	487,6 „
0,01	$10^{-10} \cdot 272{,}5$	133,9 Jahre

Auch Hebler[4]) benutzte den Zweischenkel-Flockungsmesser zu zahlreichen technischen Messungen. Der Apparat ist in den Laboratorien gewisser Industrien, die mit feinkörnigen, aber noch grobdispersen Systemen zu tun haben, weitgehend eingeführt; leider werden die Erfahrungen, die mit diesem Apparat gemacht werden, ebensowenig bekanntgegeben, wie es mit anderen dispersoidanalytischen Verfahren der Praxis der Fall ist.

9. Der Einschenkel-Flockungsmesser.

Auf einem anderen Prinzip der Dichtemessung der oberen Schichten eines sich entmischenden Systemes beruht der „Einschenkel-Flockungsmesser", über den ebenfalls Wo. Ostwald und v. Hahn[5]) berichtet haben. Der Apparat ist in Fig. 110 schematisch wiedergegeben. Die Verwendung gründet sich auf die Tatsache, daß bei der angegebenen Versuchsanordnung das abgesperrte Gasvolumen durch die Dichte der Sperrflüssigkeit ceteris paribus bestimmt wird; ist die Sperrflüssigkeit ein sedimentierendes System, so wird sich das Volumen des Gases während der Sedimentation infolge der damit verbundenen Dichteabnahme der Sperrflüssigkeit verringern. Diese Überlegungen führten zur Konstruktion des folgenden Apparates:

---

[1]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 96, 352 (1922).
[2]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **37**, 377 (1925).
[3]) F. Hebler, Koll.-Zeitschr. **36**, 42 (1924).
[4]) F. Hebler in Kolloidchemische Technologie, herausgeg. v. R. E. Liesegang, 181 (Dresden 1926).
[5]) Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **30**, 65 (1922).

Der Einschenkel-Flockungsmesser besteht aus einer ca. 2 m langen Sedimentierröhre *S*. Wie die Fig. 109 zeigt, biegt diese oben rechtwinklig um, wobei sie kapillaren Durchmesser erhält. Sie mündet dann in einen Kolben *K* von ca. 1 Liter Inhalt, der sich in einem Thermostaten *T* befindet. Vor Eintritt in diesen Kolben zweigt ein anderes Rohr von der umgebogenen Sedimentierröhre ab, mit dieser durch einen Dreiwegehahn *D* verbunden. An diesem Ansatzstutzen *A*, der bei —> mit der Saugpumpe verbunden wird, befindet sich noch ein beiderseits offenes Manometer *M* mit Quecksilberfüllung. Am Sedimentierrohre befindet sich eine Glasskala *G*; diese ist nur an zwei Stellen erforderlich, bei den untersten 5 cm und bei 180—220 cm. An der unteren Skala wird die Höhe der Suspension in der Schale *Z* bestimmt, an der oberen die Verschiebung.

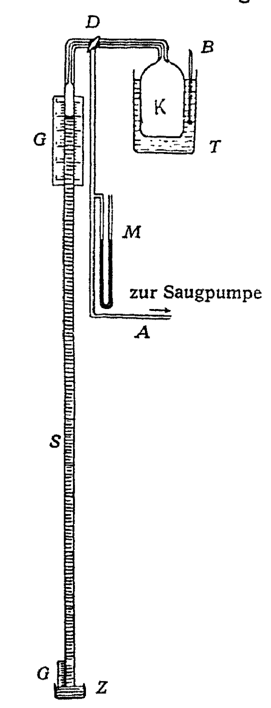


Fig. 110. Der Einschenkel-Flockungsmesser (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn).

S = Sedimentierröhre;
K = Kolben;
T = Thermostat mit
B = Beckmann-Thermometer;
A = Ansatzstutzen mit Manometer [*M*;
D = Dreiwegehahn;
G = Glasskalen;
Z = Schale.
Weitere Erklärung im Text.

Der Meßvorgang ist folgender: Man evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe den Kolben *K*, indem man ihn durch geeignete Stellung des Dreiwegehahnes *D* mit dem Ansatzstutzen *A* verbindet. Dann füllt man das zu untersuchende System in die Schale *Z*, dreht den Dreiwegehahn um, so daß nun die Sedimentierröhre *S* mit dem Kolben verbunden ist, und läßt dadurch das Sol in der Röhre aufsteigen. Vor dem Versuch bestimmt man die ungefähre Dichte der Suspension und berechnet, bis zu welcher Stellung des Quecksilbermanometers man den Kolben auspumpen muß, damit nun das Sol ca. 180 cm aufsteigt. Um sich die Wiederholung dieser immer wieder erforderlichen Rechnung zu ersparen, legt man sich zweckmäßig eine empirische Tabelle an. Nach der Stoppuhr bestimmt man nun die Höhenänderung der Säule in bestimmten Zeitabständen. In der dazwischenliegenden Zeit wird die Temperatur des Thermostaten an dem darin befindlichen Beckmann-Thermometer *B* abgelesen. Man kann aus ihrer Änderung leicht die durch sie verursachte Höhendifferenz berechnen und in Abzug bringen. Diese umständlich erscheinende Korrektur läßt sich graphisch leicht bewerkstelligen.

Die Vorteile dieses Einschenkel-Flockungsmessers gegenüber dem Zweischenkel-Flockungsmesser beruhen zunächst darauf, daß man viel

größere Niveauunterschiede bei der Beobachtung erhält. Außerdem fällt eine Vermischung der beiden Flüssigkeiten, die man allerdings auch bei sorgfältigem Arbeiten mit dem Zweischenkel-Flockungsmesser vermeiden kann, hier vollständig weg. Infolge der leichteren Zugänglichkeit und Möglichkeit schnelleren Einfüllens kann die erste Ablesung im Einschenkel-Flockungsmesser eher nach der Durchmischung des zu untersuchenden Systemes erfolgen als im Zweischenkel-Flockungsmesser usw. An Nachteilen ist die Temperaturempfindlichkeit zu erwähnen; man kann diesen Faktor indessen, wie erwähnt, durch Anwendung einer graphischen Korrektur ziemlich gut kompensieren.

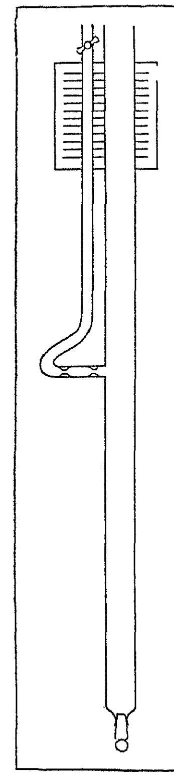


Fig. 111. Der „Aufrahmer" (nach F.-V. v. Hahn).
Erklärung im Text.

10. Der Aufrahmer.

Die bisher beschriebenen Apparate sind für solche Systeme bestimmt, deren disperse Phase schwerer als das Dispersionsmittel ist, also unter dem Einfluß der Gravitation zu Boden sinkt. Wie es aber direkte Methoden gibt, aufsteigende Öltröpfchen oder Gasblasen dispersoidanalytisch zu untersuchen, so sind auch indirekte Methoden ersonnen worden. v. Hahn[1]) beschrieb einen „Aufrahmer", der auf demselben System beruht wie der offene Zweischenkel-Flockungsmesser. Dieser Apparat ist in Fig. 111 wiedergegeben. Das Prinzip ist hier, wie im Flockungsmesser, die Dichteänderung eines sich entmischenden Systems. Die Änderung der Höhendifferenz im rechten und linken Schenkel wird dadurch bewirkt, daß ein Teil der aufrahmenden Phase über die Ansatzstelle des Vergleichsrohres hinaus aufsteigt. Im Gegensatz zu der Messung im Flockungsmesser wird die Differenz der Höhen immer größer mit der Zeit. Sie bleibt nur konstant, wenn die Emulsion kolloider Natur ist. Um eine Vermischung der Emulsion mit der Vergleichsflüssigkeit zu vermeiden, was hier unbedingt nötig ist, gibt man nach dem Einfüllen des als Vergleichsflüssigkeit dienenden reinen Dispersionsmittels einen Tropfen Quecksilber in das horizontale Stück des Vergleichsrohres zwischen die beiden verengten Stellen. Mit diesem Apparat hat v. Hahn (nach unveröffentlichten Versuchen) die Tröpfchengröße von technischen Emulsionen sowie von Milch und pflanzlichen Milchsäften untersucht.

Ohne Kenntnis von dem Aufrahmer v. Hahns beschrieben Kraemer

[1]) F.-V. v. Hahn, Abderh. Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, III. Abt., 497.

und Stamm[1]) einen ganz ähnlichen Apparat, der in Fig. 112 wiedergegeben ist. Sie verwendeten zur Verfeinerung der Ablesung dieselbe Maßnahme wie Kelly bei seiner Modifikation des Zweischenkel-Flockungsmessers (s. S. 308); auch sie bogen das Vergleichsrohr *B* fast rechtwinklig um und erhielten hierdurch die Möglichkeit, kleinere Höhendifferenzen bequem und genau an der horizontalen Verschiebung im Vergleichsrohrstück *C* zu bestimmen. Wie Kelly, lesen auch Kraemer und Stamm nicht die Höhendifferenz ab, sondern nur die Höhenverschiebung am Vergleichsrohr; im Laufe des Versuchs bewegt sich der Meniskus bei dem Aufrahmevorgang im Vergleichsrohr *C* natürlich von links nach rechts. Da beim Aufrahmer keine „Nullstellung" der Menisken, wie beim Zweischenkel-Flockungsmesser, notwendig ist, fallen die auf Seite 309 geäußerten Bedenken gegen die Kellysche Apparatur hier nicht ins Gewicht.

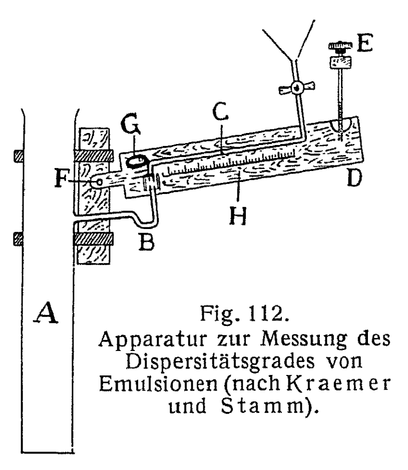


Fig. 112.
Apparatur zur Messung des Dispersitätsgrades von Emulsionen (nach Kraemer und Stamm).

A = Aufnahmerohr;
B = Fester Teil des Vergleichsrohres;
C = Beweglicher Teil [illegible]
D = Holzbrett, auf dem montiert ist:
G = Wasserwaage und
H = Skala;
E = Mikrometerschraube zum Heben und Senken des Vergleichsrohres *C*;
F = Drehpunkt des beweglichen Teiles der Apparatur.

Um verschiedene Genauigkeiten erzielen zu können, ist der horizontale Teil des Vergleichsrohres *C* drehbar angeordnet: er ist auf das die Skala *H* tragende Holzbrett *D* montiert, das sich mittels der Mikrometerschraube *E* um den Drehpunkt *F* bewegt; eine Wasserwaage *G* zeigt die Horizontalstellung; Abweichungen von dieser werden an der Schraube *E* mit einer Genauigkeit von 10 μ abgelesen. Damit die Apparatur bequem in einem Thermostaten untergebracht werden kann, sind die Ausmaße kleiner als bei dem Aufrahmer v. Hahns: die Höhe des Aufnahmerohres *A* ist im ganzen 40 cm, bis zur Abzweigung des Vergleichsrohres *B* 30 cm.

Kraemer und Stamm (l. c.) haben mit ihrer Apparatur eine große Anzahl sehr exakter Messungen ausgeführt, deren Übereinstimmung die hohe Genauigkeit, die mit der Apparatur erzielt werden kann, dartun. Die zunächst erhaltenen, den Sedimentations- oder Fallkurven analogen Aufrahmekurven werten die Autoren in der Art der Svedbergschen[2]) Verteilungskurven aus, die ein anschauliches Bild von dem Dispersitätsgrad der Emulsionen ergeben. Weitere Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen.

---

[1]) E. O. Kraemer und A. J. Stamm, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2709 (1924).

[2]) Siehe z. B. bei The Svedberg und K. Estrup, Koll.-Zeitschr. **9**, 259 (1911).

11. Die Bremsmethoden.

Um Angaben über den Zustand der Sedimentation nach einer bestimmten Zeit zu erhalten, verfuhren Renwick und Sease[1]) so, daß sie die Sedimentation nach Zusatz von Gelatinelösung in der Wärme vor sich gehen ließen und langsam (0,4° pro Stunde) abkühlten. Die erhaltene Gallerte wurde in Scheiben geschnitten und diese einzeln analysiert. Dieses Verfahren erschwert die Berechnung stark, da sich der Viskositätskoeffizient η mit der Temperatur ändert. Praktischer würde es vielleicht sein, die Sedimentation bei gleichmäßig erhöhter Temperatur vor sich gehen zu lassen und erst nach einiger Zeit das System durch Eintauchen in eine Kältemischung plötzlich zum Erstarren zu bringen.

Schon vor Renwicks praktischen Versuchen schlug Wo. Ostwald[2]) eine ähnliche Bremsmethode vor, die zunächst für die Teilchenbestimmung nach dem Perrinschen Sedimentationsgleichgewicht ersonnen war, genau so gut aber für Sedimentationsmessungen Verwendung finden kann. Er schreibt:

„Zwei andere Bestimmungsmethoden, die vielleicht in manchen Punkten einige Vorteile haben, wären folgende: Man stellt z. B. durch Zerstäuben im geschmolzenen Paraffin Metallkolloide her, gießt die Flüssigkeit in kleine erhitzte Metallringe oder -röhren, läßt die Gefäße einige Zeit bei höherer Temperatur stehen, läßt das Paraffin sodann möglichst schnell, etwa durch Eintauchen in flüssige Luft, erstarren und stellt dann mit einem gewöhnlichen Mikrotom die gewünschten Schichten her, die man dann mit Bequemlichkeit ultramikroskopisch auszählen kann. — Ein noch einfacheres Verfahren bestände darin, daß man aus einer mit einem geeigneten Dispersoid gefüllten Bürette, die einige Zeit bei konstanter Temperatur gehalten worden ist, vorsichtig die einzelnen Schichten abfließen läßt und dann ihren Gehalt an disperser Phase bestimmt. Augenscheinlich brauchten zu letzterer Bestimmung nicht einmal mikro- oder ultramikroskopische Methoden angewendet zu werden, sondern die Teilchenzahl ergibt sich proportional dem entweder gewichtsanalytisch oder nach irgendeinem Titrationsverfahren bestimmten Gehalt an disperser Phase."

12. Die Windsichtung.

Ein Analogon zu den Schlämm-Methoden ist eine Meßart, die wohl geeignet wäre, dispersoidanalytische Aufschlüsse zu geben, die aber — soviel der Verfasser weiß — noch nicht methodisch ausgebaut ist; das ist die Windsichtung. Hierunter versteht man die Sortierung eines polydispersen Gemisches nach Maßgabe der Teilchengrößen, indem man statt

---

[1]) F. F. Renwick und V. B. Sease, Phot. Journ. Nr. 8 (1924); zit. n. R. E. Liesegang, Kolloidchemie, 2. Aufl., 11 (Dresden 1926).

[2]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 5. Aufl., 262 (Dresden 1915).

(wie in den Schlämmapparaten), mit flüssigen bewegten Medien, mit bewegter Luft arbeitet. Verschieden feine Teilchen sinken verschieden schnell ab; die feinsten Teilchen werden von einem Lufthauch also am weitesten weggeführt. Udden[1]) hat festgestellt, daß der Wind Quarzkörnchen etwa auf die folgenden Entfernungen würde forttragen können.

Tabelle 60.
Die experimentellen Grundlagen der Windsichtung (nach J. A. Udden).

Durchmesser	Entfernung
8—1 mm	etwa 1 m (einige feet)
$1—^1/_4$	etwa 25 m (wenige rods)
$^1/_4—^1/_8$	etwa 1500 m (weniger als 1 mile)
$^1/_8—^1/_{16}$	etwa 7500 m (einige miles)
$^1/_{16}—^1/_{32}$	etwa 300 km (200 miles)
$^1/_{32}—^1/_{64}$	etwa 1500 km (1000 miles)
$^1/_{64}$ und weniger	um die Erde

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß geringe Unterschiede in der Korngröße bereits große Ausschläge ergeben.

Eine Versuchsanordnung könnte man sich etwa so vorstellen: In einer 3 m langen Glasröhre mit rechteckigem Querschnitt von 3 cm Kantenlänge wird mit Hilfe eines Ventilators eine Luftbewegung erzeugt, deren Geschwindigkeit man mittels eines Strömungsmessers (etwa nach Riesenfeld)[2]) genau messen kann. Durch einen Schlitz am einen Ende der Röhre wird das zu untersuchende Pulver fein eingestäubt, so daß es nicht an dieser Stelle zu Boden fällt, sondern vom Luftzug mitgenommen wird. Nach einiger Zeit werden die Teilchen zu Boden sinken, und zwar ist diese Zeit gegeben durch das Stokessche Gesetz (Fallhöhe 3 cm). In dieser Zeit hat der Luftstrom aber eine gewisse Strecke zurückgelegt, so daß die Fallzeit für jedes Teilchen charakterisiert ist durch einen bestimmten Liegepunkt in der Röhre. Man könnte nun etwa durch Verflüssigung einer am Boden der Röhre aufgebrachten dünnen Paraffinschicht die Teilchen fixieren und dann auszählen, oder man kann sie, durch Zerlegen des Röhrenbodens in einzelne Abschnitte getrennt, auffangen und zur Wägung bringen.

Eine solche Windsichtungsmethode würde für die Dispersoidanalyse solcher Substanzen empfehlenswert sein, die sich in Pulverform befinden und nach der Dispersoidanalyse weiterverwendet werden sollen, wobei ein Aufschlämmen und Trocknen meist kontraindiziert ist; solche Pulver kann man nach dem Stokesschen Gesetz mittels indirekter Methode (Beobachtung einzelner Teilchen) nur dann untersuchen, wenn man die Überzeugung hat, daß es sich um ein weitgehend isodisperses System

[1]) J. A. Udden, Neues Jahrb. d. Mineralogie, 2. Ref., 74 (1900); zit. n. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 7 (Dresden 1922).
[2]) E. H. Riesenfeld, Chem. Ztg. (1911).

handelt. Demnach würde die angedeutete Methode in der Tat eine Lücke im Gesamtbild der dispersoidanalytischen Methodik ausfüllen. Nach Hebler[1]) erreicht man mit Windsichtern (Flurometer) unter Umständen Trennungen bis zu 1 μ Teilchengröße, doch seien sie nur zu vorwiegend präparativen Zwecken bis jetzt im Gebrauch.

13. Die Auswertung der Sedimentationskurven.

Da die Berechnungsweise bei den Sedimentationsapparaten der verschiedenen Autoren meist verschieden ist, wird im folgenden dieselbe Einteilung eingehalten, die auf S. 283 für die Apparaturen angegeben ist.

A. Bei den Apparaten unter A, beispielsweise bei dem Atterbergs, ist die Berechnung der Teilchengröße sehr einfach, da man die Fallhöhe (als Apparatkonstante) und die Fallzeit (bis zur Inbetriebsetzung des Hebers) kennt.

B. Die Berechnung der Meßergebnisse in den Apparaten unter B, z. B. in demjenigen Schloesings, ist analog auszuführen.

C. Bei den Apparaten unter C, die sich des aufsteigenden Wasserstromes bedienen, kennt man die Grenzfallgeschwindigkeit, die durch die Flüssigkeitsgeschwindigkeit gegeben ist; auch bei diesen ist die Berechnung sehr einfach.

Eine eigenartige graphische Darstellung mit Hilfe der Dreieckskoordinaten ist hier zu erwähnen, die Mohr[2]) beschrieben hat. Er untersuchte Eruptivböden Javas nach Atterberg und faßte die Korngrößen, die er errechnete, in drei Gruppen: „Größer als 50 μ“, „50 μ bis 5 μ“, „kleiner als 5 μ“, zusammen. 100 % des betreffenden Kornsortimentes werden in je einer Ecke des Koordinatendreieckes eingetragen. Für jedes disperse System ist ein bestimmter Punkt charakteristisch; ähnliche Systeme zeigen nahe beieinander liegende Punkte; für gewisse Bodenarten erhält man Punktschwärme in bestimmten Gebieten des Koordinatendreieckes. — Es ist durchaus anzuraten, das graphische Verfahren der Dreieckskoordinaten, deren Brauchbarkeit im umgekehrten Verhältnis zu ihrer bisherigen geringen Verwendung steht, auch bei geeigneten wissenschaftlichen Dispersoidanalysen zu verwerten.

D. Die ältere automatisch registrierende Sedimentiervorrichtung ergibt Verteilungskurven, die in einer besonderen, ebenfalls von Odén[3]) angegebenen Weise mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes ausgewertet werden können. Die Menge der dispersen Phase ist in jedem Versuch bekannt;

---

[1]) F. Hebler, Kolloidchem. Technologie, herausgeg. v. R. E. Liesegang, 180 (Dresden 1926).

[2]) E. C. Jul. Mohr, Mitt. a. d. geol. agron. Labor. d. Dep. f. Landw. zu Buitenzorg (Java) **8** (1910); **9** (1911); zit. n. Wahnschaffe und Schucht, Anl. z. wiss. Bodenuntersuchung, 3. Aufl., 34 (Berlin 1914).

[3]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **18**, 33 (1916).

man weiß also, daß n Kugeln aus der automatischen Kompensationseinrichtung fallen müssen, wenn die gesamte disperse Phase vollständig sedimentiert ist. Aus den Marken auf dem Morsestreifen kann man ersehen, in welchen Zeitabständen $^1/_n$ der dispersen Phase sedimentiert ist. Man kann hieraus Fallkurven konstruieren; eine der Odénschen Arbeit entnommene Fallkurve ist in Fig. 113 wiedergegeben, in der als Ordinate das Gewicht der jeweils ausgefallenen dispersen Phase, als Abszisse die dazu gehörenden Fallzeiten angegeben sind.

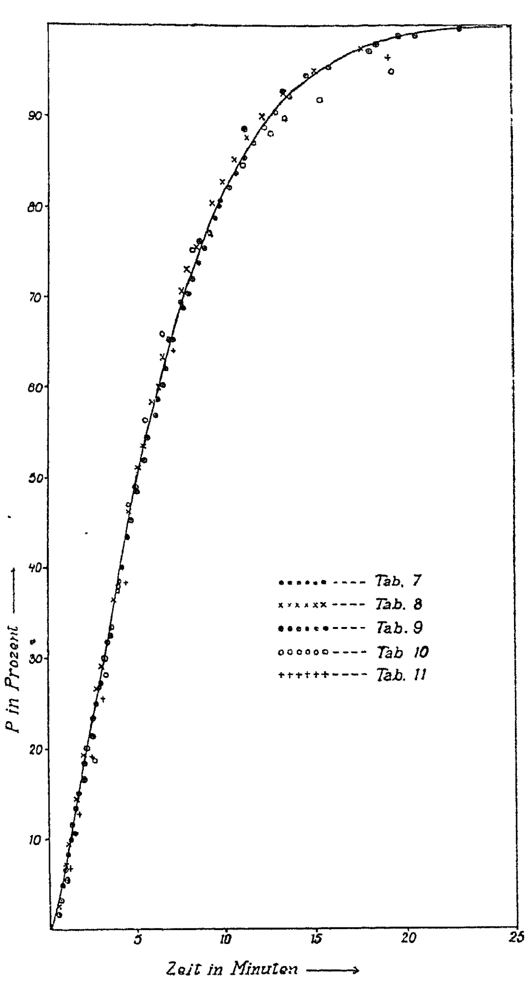


Fig. 113. Fallkurve nach S. Odén.
Ordinate: Gewicht des sedimentierten Anteiles der dispersen Phase.
Abszisse: Fallzeit.

„Wir wollen nun zur genaueren Analyse der Fallkurve übergehen. Bezeichnen wir diejenige Teilchenmenge, deren Äquivalentradien größer als r sind, mit q (r), wobei wir am zweckmäßigsten die q-Werte in Prozenten ausdrücken. Zwischen r und $r + \Delta r$ liegen dann Δq Prozent, wenn Δq die Veränderung der Funktion q ist, die dem Intervall Δr entspricht.

„Die Funktion q (r) nimmt somit stets ab von 100 für den kleinsten Äquivalentradius bis 0 für den größten. Ist q für irgendein r-Intervall konstant, so bedeutet dies, daß in diesem Intervall keine Teilchen vorhanden sind ($\Delta q = 0$).

„Es ist nun zweckmäßig, eine andere Funktion $F(r)$ zu bilden, wodurch die Teilchenmenge als eine Fläche graphisch veranschaulicht wird.

„Machen wir Δr sehr klein, so geht $lim \frac{\Delta q}{\Delta r}$ in $-\frac{dq}{dr}$ über. $\Delta r = 0$. (Das Minuszeichen erhalten wir, weil q mit steigendem r abnimmt.)

„Setzen wir nun $-\frac{dq}{dr} = F(r)$, so können wir durch Integration der Funktion $F(r)$ zwischen zwei r-Werten r_1 und r_2 die Prozentmenge der Teilchen zwischen diesen zwei Äquivalentradien erhalten:

$$q_1 - q_2 = \int_{r_2}^{r_1} \frac{dq}{dr}\, dr = \int_{r_1}^{r_2} F(r)\, dr,$$

und die schraffierte Fläche in Fig. 114 stellt die Teilchenmenge dar. Diese Funktion $F(r)$ wollen wir als die Verteilungsfunktion der Bodenablagerung bezeichnen und werden jetzt zeigen, wie es möglich ist, aus der Fallkurve $P(t)$ diese Verteilungskurve $F(r)$ zu konstruieren.

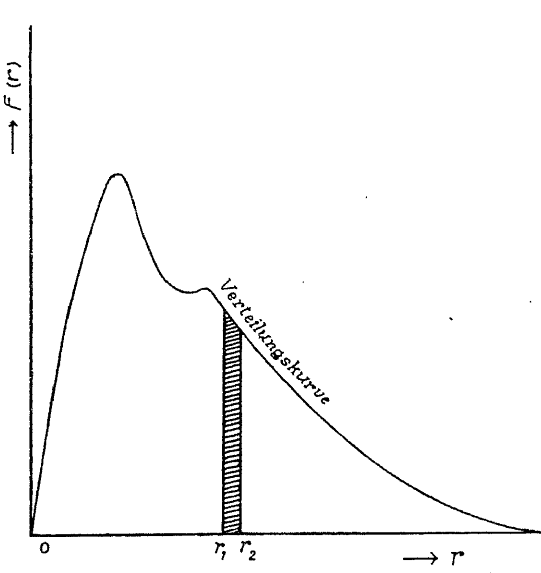


Fig. 114. Verteilungskurve (nach Odén).
Ordinate: $F(r)$, Abszisse: r } Nähere Erklärung im Text.

„Betrachten wir ein ganz kleines Intervall in der Umgebung von r, so können wir hier $F(r)$ als konstant annehmen, und $F(r)\, dr$ bedeutet diejenige Teilchenfraktion, deren Radius zwischen r und $r + dr$ liegt.

„Nach einer Zeit t ist von dieser Fraktion $F(r)\, dr$ eine gewisse Menge, die wir mit $\varphi(r)$ bezeichnen können, auf den Gefäßboden gefallen.

„Nach dem Stokesschen Gesetz gilt dann:

$$\varphi(r) = \frac{C}{h} F(r)\, dr\, r^2 t,$$

wobei C eine Konstante.

„Die ganze Menge dieser Fraktion ist niedergefallen, wenn $\varphi(r) = F(r)\, dr$, also wenn

$$F(r)\, dr = \frac{C}{h} F(r)\, dr\, r^2 \cdot t \quad \text{oder} \quad \frac{C}{h} r^2 t = 1;$$

$$r = \sqrt{\frac{h}{Ct}}. \tag{1}$$

„Fixieren wir nun eine ganz bestimmte Zeit t'. Nach obiger Gleichung sind zu dieser Zeit alle Teilchen, deren Radien $r \geqq \sqrt{\frac{h}{C t'}}$, auf den Boden gefallen. Die Totalmenge dieser Teilchen können wir schreiben:

$$F(r_1)\,dr + F(r_2)\,dr + F(r_3)\,dr + \ldots + F(r_n)\,dr \quad \text{oder} \quad \int\limits_{\sqrt{\frac{h}{Ct'}}}^{\infty} F(r)\,dr.$$

„Zu derselben Zeit t' ist von den Teilchen, deren Radien $< \sqrt{\frac{h}{Ct'}}$ sind, welche Teilchen sich noch teilweise in der Aufschlämmung befinden, eine Menge niedergefallen, die gleich

$$\int\limits_0^{\sqrt{\frac{h}{Ct'}}} \varphi(r)\,dr = \int\limits_0^{\sqrt{\frac{h}{Ct'}}} \frac{C F(r)}{h} r^2 t'\,dr,$$

ist. Die ganze auf den Boden niedergefallene Menge P läßt sich daher schreiben:

$$P(t') = t' \int\limits_0^{\sqrt{\frac{h}{Ct'}}} \frac{C}{h} F(r) r^2\,dr + \int\limits_{\sqrt{\frac{h}{Ct'}}}^{\infty} F(r)\,dr \tag{2}$$

wovon der erste Ausdruck die kleinsten, der zweite die größten Teilchen bedeutet. Setzen wir jetzt t statt t', so ist es diese Funktion als Funktion von der Zeit t, die wir durch den Apparat registriert haben. Durch Derivation nach t erhält man:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \int\limits_0^{\sqrt{\frac{h}{Ct}}} \frac{C}{h} F(r) r^2\,dr + t \frac{C}{h} F\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right) \cdot \left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right)^2 \cdot \frac{d\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right)}{dt}$$

$$- F\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right) \cdot \frac{d\sqrt{\frac{h}{Ct}}}{dt} = \int\limits_0^{\sqrt{\frac{h}{Ct}}} \frac{C}{h} F(r) r^2\,dr$$

und durch eine nochmalige Derivation nach t:

$$\frac{d^2 P(t)}{dt^2} = \frac{C}{h} F\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right)\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right)^2 \cdot \frac{d\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right)}{dt} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{h}{C}} \cdot \frac{1}{t^{5/2}} \cdot F\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right).$$

„Diese Gleichung lösen wir nach $F\sqrt{\frac{h}{Ct}}$ und erhalten:

$$F\left(\sqrt{\frac{h}{Ct}}\right) = -2\sqrt{\frac{C}{h}} \cdot t^{5/2} \cdot \frac{d^2 P(t)}{dt^2} \tag{3}$$

oder wenn wir die Hilfsquantität ϱ einführen:

$$F(\varrho) = -2\sqrt{\frac{C}{h}} \cdot t^{5/2} \cdot \frac{d^2 P(t)}{dt^2}; \qquad \varrho = \sqrt{\frac{h}{Ct}}. \tag{4}$$

„Wir haben somit hier einen Ausdruck für $F(\varrho)$ oder die Totalmenge von Teilchen mit dem Radius ϱ, wobei $F(\varrho)$ in t und die zweite Ableitung der experimentell bestimmten Kurve $P(t)$ zu derselben Zeit t ausgedrückt ist. Die fragliche Radiusgröße selbst ist auch durch die Zeit t und Konstanten definiert.

„Wir können nun einige Schlüsse aus der Form dieses Gleichungssystems (4) oder der mit demselben identischen Gleichung (3) ziehen. $F(\varrho)$ kann selbstverständlich niemals negative Werte annehmen und muß entweder positiv oder gleich Null sein. Hieraus folgt, daß der Faktor $\frac{d^2 P(t)}{dt^2}$ stets negativ bleibt (oder gleich Null ist), und dies bedeutet ja, daß die Fallkurve $P(t)$ immer nach oben konvex bleibt.

„Wenn die Kurve für ein bestimmtes Zeitintervall $t_1 - t_2$ $(t_1 < t_2)$ linear verläuft, so ist: $\frac{d^2 P(t)}{dt^2} = 0$ für $t_1 < t < t_2$ und folglich:

$$F(\varrho) = 0 \text{ für } t_1 < t < t_2, \text{ d. h. für } \sqrt{\frac{h}{Ct_1}} > \varrho > \sqrt{\frac{h}{Ct_2}}.$$

„Es bedeutet dies, daß es, wenn für ein gewisses Intervall die Kurve linear ist (AB in Fig. 114), keine Teilchen (weil $F(\varrho) = 0$) mit Radien zwischen ϱ_1 und ϱ_2, wo $\varrho_1 = \sqrt{\frac{h}{Ct_1}}$, $\varrho_2 = \sqrt{\frac{h}{Ct_2}}$, gibt. Der gerade Teil entspricht dem Fallen von Teilchen, deren Äquivalentradien sich aus der Krümmung am Ende desselben, B, berechnen lassen.

„Behandeln wir ferner den Fall, daß die Kurve zwischen zwei annähernd geraden Stücken ein scharfes Knie bildet (bei B Fig. 115).

„Diese starke Krümmung sei in der Umgebung von $t = t_2$. Auf beiden Seiten von t_2 ist $\frac{d^2 P(t)}{dt^2}$ daher klein oder gleich Null; in der nächsten Nähe dagegen groß. Somit $F(\varrho)$ groß für $\varrho_2 = \sqrt{\frac{h}{Ct_2}}$, dagegen klein in der Umgebung. Wir haben also eine große Menge Teilchen vom Radius etwa gleich ϱ_2, aber sehr wenige Teilchen auf beiden Seiten. Die Verteilungskurve zeigt somit hier ein Maximum.

„Es verdient zum Schluß erwähnt zu werden, daß die eingeführte Hilfsquantität ϱ eine ganz spezielle Bedeutung besitzt. Denn aus der Gleichung $\varrho = \sqrt{\frac{h}{Ct}}$ folgt, daß ϱ den Radius derjenigen Teilchen angibt, welche eben im Moment t aus der Aufschwemmung verschwinden und sämtlich den Boden erreicht haben.

„Wir können daher sagen: die erste Gleichung in (4) bedeutete diejenige Teilchenmenge $F(\varrho)$, welche zur Zeit t aus der Aufschwemmung verschwindet.

„Gehen wir nun auf die rechnerische Behandlung etwas näher ein.

„Um $F(\varrho)$ zu bestimmen, müssen wir die Krümmung oder $\frac{d^2 P(t)}{dt^2}$ der Fallkurve kennen. Da es schwer ist, die Krümmung mit einiger Genauigkeit aus der Kurve direkt zu bestimmen, muß man hier den folgenden Weg einschlagen:

„Man zeichnet eine Hilfskurve, die $\frac{d\,P(t)}{dt}$ oder den Winkelkoeffizienten der Tangente der Fallkurve graphisch als Funktion der Zeit darstellt. Dieselbe erhält man folgendermaßen:

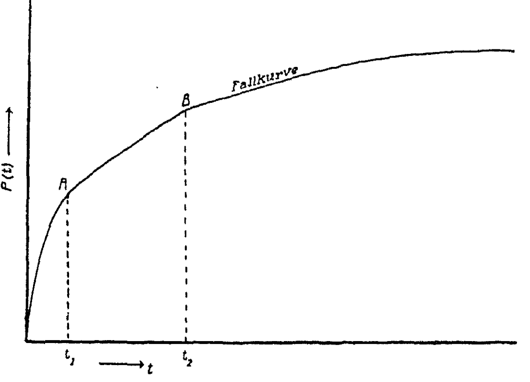


Fig. 115. Fallkurve (nach S. Odén).

Ordinate: $P(t)$ } Nähere Erklärung im Text.
Abszisse: t

„Sind P_1 und P_2 die niedergefallenen Mengen, welche den Zeiten t_1 und t_2 entsprechen, so ist, wenn wir das Intervall $\frac{d\,P(t)}{dt}$ als konstant betrachten, $\frac{P_2 - P_1}{t_2 - t_1}$ gleich $\frac{d\,P(t)}{dt}$.

„Aus dem Observationsmaterial erhält man so eine diskontinuierliche Kurve, welche aus horizontalen Stückchen besteht.

„Statt dieser diskontinuierlichen Kurve zieht man mit freier Hand eine kontinuierlich gezogene Kurve, welche daher $\frac{d\,P(t)}{dt}$ als Funktion von der Zeit angibt, und kann hieraus mit ziemlich großer Genauigkeit den Winkelkoeffizienten der Tangente der Hilfskurve graphisch ermitteln. In gewissen Fällen ist es aus praktischen Gründen zweckmäßig, eine variable Skala zu verwenden, um nicht allzu große Figuren zu erhalten. Auf eine einfache mathematische Transformation der Gleichung (4), um dabei die Rechnungen zu erleichtern, sei hier nicht eingegangen, sondern auf die obenerwähnte Abhandlung verwiesen.

„Aus Gleichung (4) läßt sich dann der jeder Äquivalentradiengröße entsprechende Wert von $F(\varrho)$ berechnen, und wenn wir diese Größen in ein Koordinatensystem eintragen, erhalten wir die Verteilungskurve."

E. Die Kurven, die man aus Ablesungen am Wiegnerschen Apparat oder dem Flockungsmesser dann erhält, wenn man die Höhendifferenz als Ordinate und die dazugehörigen Zeiten als Abszisse aufträgt, geben zunächst relativ die Größenverhältnisse der dispersen Phase wieder. Aus einer Kurvenschar für Rüße (Fig. 116), die mit dem Zweischenkel-Flockungsmesser gemessen wurden[1]), kann man z. B. auf den Dispersitätsgrad folgendermaßen schließen: Man erkennt, daß der Ruß W2 die gröbsten Teilchen enthält; seine Kurve geht am steilsten abwärts; weiter ist das auch nach anderen Methoden festgestellte Vorhandensein eines kolloiden Anteils zu erkennen: Die Kurve erreicht nicht die Abszisse, sondern verläuft im bestimmten Abstand parallel zu ihr. Das bedeutet ja, daß ein gewisser Anteil des Pulvers sich nicht mehr merklich absetzt, so daß ein Dichteunterschied gegen das reine Dispersionsmittel erhalten bleibt. Aus der Größe der Ordinaten der Punkte, die auf diesem geraden Teil der Kurve liegen, läßt sich die Dichte der kolloiden Lösung erkennen. Macht man nun folgende, in erster Annäherung berechtigte Annahme, daß eine gröbere Aufschlämmung von einem Pulver dieselbe Dichte hat wie eine gleichprozentige kolloide Aufschlämmung (wenn die Teilgrößen nicht zu verschieden sind), so kann man folgende Überlegung anstellen: Rechnet man die Dichten, die in dem Alkohol-Wassergemisch (als Dispersionsmittel) gemessen worden sind, auf die im Wasser zu erzielenden um und setzt den anfänglichen Dichteunterschied gleich 100, so kann man angenähert sagen, wieviel Prozent der aufgeschlämmten Teilchen kolloide Dimensionen haben. Wendet man diese Betrachtung auf den Ruß W2 an, so kann man sagen, daß ca. 5 Gewichtsprozent der Teilchen von kolloider Größe sind. — Etwas feiner, jedoch noch immer sehr grob, ist der amerikanische Gasruß AG. Dann folgen

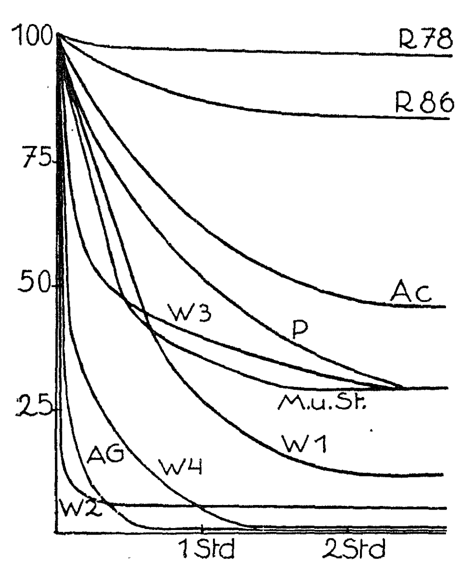


Fig. 116.
Sedimentierkurven für Ruße (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Ordinate: Höhendifferenz im Zweischenkel-Flokkungsmesser (umgerechnet auf die Anfangshöhe = 100).
Abszisse: Fallzeit in Stunden.

[1]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 100 (1922).

die Sorten W3, M. u. St., W1. Die Kurven der letzten drei Ruße schneiden sich an verschiedenen Punkten. Der Anfangsteil jeder Kurve entspricht naturgemäß bei polydispersen Systemen den gröberen Anteilen, die bei homogener Einfüllung in den Flockungsmesser zuerst ausfallen werden. Betrachtet man diese, so ist die Reihenfolge W3, M u. St, W1. Der weitere Verlauf der Kurven entspricht den in den Pulvern enthaltenen feineren Anteilen, nämlich solchen, die erst nach 2—3 Stunden zu sedimentieren beginnen. Richtet man sein Augenmerk auf diese, so ist die Reihenfolge W1, M. u. St., W3. Man kann aus dem Vergleich dieser drei Kurven untereinander ferner sagen, daß der Ruß W1 am wenigsten polydispers ist. Seine Kurve zeigt die meiste Ähnlichkeit mit einer Parabel, die nach den Untersuchungen von Perrin[1]) für ein isodisperses System zu erwarten ist.— Noch feiner als die bisher genannten sind der Ruß P und der Azetylenruß Ac. Dann folgen die kolloiden Ruße R68 und R78, von denen der erstere noch einige gröbere Teilchen enthält, die an der Sichtbarkeitsgrenze des Mikroskopes liegen. Wendet man die obenerwähnte Annahme an, so kann man in erster Annäherung den Gehalt des Rußes an gröberen Teilchen mit ca. 15% bestimmen; der Ruß R78 enthält dagegen weniger als 5%. Da die ersten Ablesungen im Flockungsmesser wegen der schlechten Benetzung des Glases etwas unsicher sind (dies gilt für die ersten 5—8 Minuten), kann man allerdings kein genaues Urteil über so geringe Mengen grobdisperser Anteile bei diesen Rußaufschlämmungen angeben.

Um tabellarisch etwas über die Kurven zusammenstellen zu können, hat v. Hahn[2]) die Angabe der „Halbzeit" vorgeschlagen. Darunter wird die Zeit verstanden, die verstreichen muß, bis die Höhendifferenz die Hälfte des Wertes bei Minute 0 angenommen hat. Macht man auch hier die obenerwähnte Annahme, daß gleichprozentige Aufschlämmungen beliebiger Teilchengrößen annähernd die gleiche Dichte haben, so kann man die Halb-

Tabelle 61.
Halb- und Drittelzeiten für zehn Rußsorten (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Bezeichnung	Halbzeit in Min.	Drittelzeit in Min.
AG	$^1/_2$	$^1/_3$
W 2	2	$^1/_2$
W 4	3	$^1/_2$
W 3	13	5
M u. St	19	6
W 1	28	8
P	62	15
Ac	80	21
R 86	(50 Std.)	220
R 78	∞	∞

[1]) J. Perrin, Die Atome, 2. Aufl., 92 (Dresden 1926).
[2]) F.-V. v. Hahn, Wissenschaft und Industrie, Juli-Heft 1922.

zeit auch als die Zeit definieren, zu der die Hälfte der dispersen Phase ausgefallen ist. Man kann natürlich auch Drittelzeiten usw. angeben. Die Tabelle 61 zeigt die Halb- und Drittelzeiten für die verschiedenen Ruße.

Daß die in der Halbzeitbestimmung liegende statistische Beurteilung eines kinetischen Vorganges keine völlig befriedigende Auskunft geben kann, sieht man an dem Beispiel der Ruße W3, M. u. St., W1. Die oben festgestellten Unterschiede lassen sich nicht an den Halbzeiten deutlich erkennen, da die Schnittpunkte der Kurven nahe bei der Ordinate 50 liegen.

Um zu absoluten Zahlen zu gelangen, kann man Eichkurven auf nehmen, wie dies z. B. in Fig. 117 nach v. Hahn[1]) geschehen ist, und zwar entsprechen die gestrichelten Fallkurven Systemen, die durch fraktionierte Sedimentation erhalten werden; ihr Dispersitätsgrad wurde nach Atterberg (siehe S. 284) zu 7 μ bzw. 3 μ bestimmt. Über die Präparate W4 und W3 kann man folgendes aussagen: Das Präparat W4 ist „gröber als 7 μ". Das Präparat W3 enthält auch einige Teilchen, die gröber als 7 μ sind; 60% (Ordinate des Schnittpunktes der Kurve mit der Standardkurve 1) sind jedoch feiner als 7 μ; 40% sind sogar feiner als 3 μ. Das Präparat Pl 78 ist annähernd kolloid; es entmischt sich in der beobachteten Zeit nicht merklich.

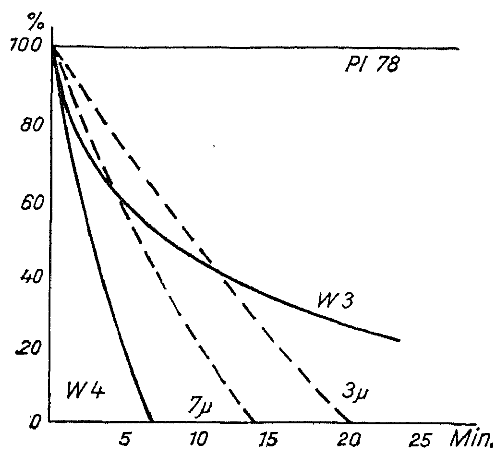


Fig. 117. Sedimentierkurven mit Eichkurven für Ruße (nach F.-V. v. Hahn).

Ordinate: Höhendifferenz im Zweischenkel-Flokkungsmesser (umgerechnet auf die Anfangshöhe = 100).
Abszisse: Fallzeiten in Minuten.

Die Messungen mittels des Einschenkel-Flockungsmessers werden in analoger Weise ausgewertet.

Ferner kann man mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes aus den Fallkurven direkt die Teilchengröße errechnen. Hierauf wies v. Hahn[2]) zuerst hin. Genauer hat Geßner[3]) die Rechnung ausgebaut:

„Als Grundlagen sind die folgenden Beziehungen gegeben: Gleichung (1)

$$H : h = s : S \qquad (1)$$

sagt aus, daß sich die Höhen der Flüssigkeiten in den beiden kommunizierenden Röhren umgekehrt zueinander verhalten wie die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten.

[1]) F.-V. v. Hahn, Abderhalden, Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, III. Abt., 495.
[2]) F.-V. v. Hahn, Sitzungsber. d. Leipziger Chem. Ges. am 9. 12. 1921.
[3]) H. Geßner, Koll.-Zeitschr. 38, 118 (1926).

„Aus dieser Gleichung ergibt sich ohne weiteres, daß die Höhendifferenz proportional der Differenz der spez. Gewichte der beiden Flüssigkeiten ist, so daß die folgende Gleichung gilt:

$$(h - H) = k \cdot (S - 1) \tag{2}$$

($k = H$, da $s = 1$ und $H =$ konstant angenommen werden kann).

„Es läßt sich aus Gleichung 1 und aus der Formel für das spez. Gewicht einer Suspension, von deren Phasen die spez. Gewichte bekannt sind, ableiten, daß die Differenz der spez. Gewichte direkt proportional der Menge der suspendierten Phase ist, daß also die Differenz der spez. Gewichte und somit nach Gleichung 2 die Differenz der Höhen direkt proportional der Menge ist, die sich im Fallrohr über der Verbindungsstelle der beiden Röhren befindet. Somit gilt Gleichung (3):

$$(h - H) = C \cdot P, \tag{3}$$

wo h und $H =$ die bekannten Höhen, $C =$ eine Konstante, $P =$ die Menge der noch nicht sedimentierten Phase im Fallraum ist.

„Mit dem Schlämmapparat wird, wie oben beschrieben, die Höhendifferenz der beiden Flüssigkeitssäulen abgelesen oder photographisch aufgenommen, und zwar mit den dazugehörigen Zeiten vom Beginn der Schlämmanalyse an. Die photographierte oder aufgezeichnete Kurve ist somit die Darstellung einer Funktion:

$$F\,(h - H)t \tag{4}$$

oder nach (3):

$$F\,(P)t, \tag{5}$$

wo $t =$ die Zeit ist.

„Die Kurve gibt also direkt an, wie groß die Menge der noch schwebenden Teilchen zu jeder Zeit ist, man weiß somit auch, wie groß die Menge der schon sedimentierten Teilchen ist."

Die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen absinken, ist eine Funktion ihres Radius, die größte Fallhöhe ist ebenfalls bekannt, es muß sich daraus die Menge der verschiedenen Größen berechnen lassen. Praktisch geschieht das am einfachsten auf graphischem Wege, und zwar wie folgt:

Die Fallgeschwindigkeit der Teilchen ist in der Stokesschen Formel[1])

---

[1]) Für die meisten praktischen Fälle wird die Stokessche Formel genügen; die Abweichung von der experimentell zu beobachtenden Fallgeschwindigkeit wird erst bei Teilchen von etwa 0,1 mm Radius an aufwärts bemerkbar. Es wird alsdann nötig, mit einer Korrektur bzw. mit der Formel von C. V. Oseen (Arkiv f. Math. etc. u. vgl. K. Svenska Vet. Akad. f. Stockholm **6**, Nr. 29 [1910]; ferner S. Odén, Koll.-Zeitschr. **18**, 33 [1916]) zu rechnen; vgl. hierüber S. 261.

gegeben. Für einen gegebenen Fall werden die Faktoren dieser (s. § 19) konstant, so daß die einfache Beziehung resultiert

$$v = K \cdot r^2 \tag{6}$$

oder

$$r = C \cdot \sqrt{v}, \tag{7}$$

wo K = die Konstante in der Stokesschen Formel

$$\frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{(D - D_{fl})}{\eta} \quad \text{und} \quad C = \sqrt{\frac{1}{K}}$$

ist. (v = Fallgeschwindigkeit, D und D_{fl} die Dichten der dispersen Phase und Dispersionsmittels.)

„Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich berechnen, welche Fraktionen zu einer bestimmten Zeit t' aus der Suspension im Fallrohr schon vollständig ausgefallen sind. Man kennt die größte Fallhöhe H (= Höhe der Aufschlämmung im großen Rohr); ein Teilchen, das in der angenommenen Zeit t' diese Höhe eben durchfällt, hat die Fallgeschwindigkeit $v' = \frac{H}{t'}$, woraus sich dessen Radius nach Gleichung (7) berechnen läßt:

$$r' = C \cdot \sqrt{\frac{H}{t'}}. \tag{8}$$

„Zur Zeit t' sind aus der Aufschlämmung sämtliche Teilchen mit einem Radius $r > r'$ ausgefallen, dazu ist aber noch eine Menge kleinerer Teilchen aus den unteren Schichten der Aufschlämmung ebenfalls schon sedimentiert.

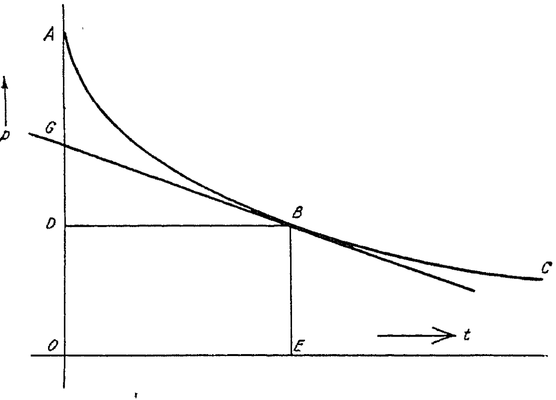


Fig. 118. Auswertung der Sedimentationskurve (nach H. Geßner).

Ordinate: P, die Menge der noch nicht sedimentierten Phase.
Abszisse: t, Fallzeit.

„Auf graphischem Wege läßt sich nun die Summe der Fraktionen, deren Teilchen Radien größer als r' besitzen, sehr leicht bestimmen.

„In Fig. 118 sei ABC die aufgenommene Kurve $P(t)$. Die Strecke OA entspricht der Aufschlämmung zur Zeit t_0, also der Gesamtmenge der aufgeschlämmten Phase. Zur Zeit t' hat die Kurve den Punkt B erreicht. Die Strecke BE stellt somit die Menge der noch aufgeschlämmten fallenden Teilchen nach der Zeit t' dar; die Strecke DA auf der Ordinatenachse entspricht der Menge der bereits ausgefallenen Teilchen. Diese Menge besteht nach dem oben Gesagten aus der Summe der Frak-

tionen, die schon vollständig ausgefallen sind, plus den aus den unteren Partien der Suspension ebenfalls schon ausgefallenen kleineren Teilchen.

„Es ist nun in Punkt B an die Kurve die Tangente zu legen und mit der Ordinatenachse zum Schnitt zu bringen (FBG). Dadurch wird die Strecke DA in zwei Abschnitte DG und GA geteilt, welche die beiden Anteile der ausgefallenen Teilchen darstellen. Strecke AG entspricht der Summe der Fraktionen, die schon vollständig ausgefallen sind, deren Teilchen Radien $> r'$ besitzen; Strecke DG entspricht der Menge der feineren Teilchen, deren Fraktionen erst teilweise aus den unteren Schichten der Suspension sedimentiert sind, (Die genaue mathematische Ableitung dieser Beziehungen ist nicht ganz einfach; Odén hat sie für seine Kurven (l. c.) veröffentlicht. An dieser Stelle sei nur die praktische, d. h. graphische Auswertung der Kurven wiedergegeben.)

„Zur Zeit t'' ist es eine andere Fraktion mit einem Radius r'', die eben in dieser Zeit vollständig sedimentiert ist. Wird an dem der Zeit t'' entsprechenden Punkt der Kurve die Tangente gezogen, so entspricht wiederum die Strecke vom Schnittpunkt der Tangente mit der Ordinatenachse bis zum Anfangspunkt der Kurve der Summe sämtlicher Fraktionen, deren Teilchen Radien größer als r'' haben. Die Strecke zwischen den Schnittpunkten der zwei Tangenten auf der Ordinatenachse ergibt die Menge der Teilchen, deren Radien zwischen r' und r'' liegen.

„Praktisch berechnet man für beliebig viele Fraktionen aus der bekannten Stokesschen Formel und der bekannten Fallhöhe H die Fallzeiten der Teilchen und legt an die den errechneten Fallzeiten entsprechenden Punkte auf der Kurve die Tangenten. Die Strecken auf der Ordinatenachse zwischen den Schnittpunkten dieser Tangenten entsprechen den Fraktionen; man erhält die Menge direkt in Prozenten, wenn man die Strecken durch $^1/_{100}$ der ganzen Strecke OA dividiert.

„Nach dem Gesagten ist klar, daß man, um eine photographisch aufgenommene Kurve auswerten zu können, die Nullhöhe der Kurve haben muß; das ist die Höhe, die sich im Fallrohr und im kleinen Rohr einstellt, wenn die ganze Suspension ausgefallen ist[1]). Am besten notiert man zu Beginn und am Schluß der Aufnahme die Höhen der Flüssigkeitssäulen in beiden Röhren; während der Aufnahme kann eine Kontrollablesung nützlich sein. Die genaue Dauer der Aufnahme muß natürlich ebenfalls notiert werden, um die Längen der Zeitabszissen berechnen zu können. Damit die Höhen auf den Kurven angegeben werden können, wird die Optik so eingestellt, daß die Millimetereinteilung auf der kleinen Röhre ebenfalls photographiert wird."

---

[1]) Über die Möglichkeit, aus dem Verhältnis der beiden Röhrendurchmesser die Nullhöhe auch dann zu berechnen, wenn die Sedimentation nicht bis zu gleich hoher Stellung der Menisken führt, siehe S. 301.

14. Die Fehlerquellen bei der indirekten Sedimentationsmessung.

Da bei den indirekten Methoden das Abfallen des einzelnen Teilchens nicht beobachtet werden kann, ist es erforderlich, sich über die Fehlerquellen, die die Fallkurven fälschen können, ganz besonders klar zu werden. Im allgemeinen treten die nachteiligen Umstände, die bei der Betrachtung der direkten Methoden im vorhergehenden Paragraphen erwähnt worden sind, in erhöhtem Maße auch bei den indirekten Methoden auf. So ist die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen, die auf S. 261 theoretisch behandelt worden ist, besonders zu beachten, da man es im Gegensatz zu den direkten Methoden hier stets mit „Schwärmen" der Teilchen zu tun hat. Auch der Einfluß der Wandnähe (s. S. 258) ist z. B. bei den engen Fallröhren der Flockungsmesser in Rechnung zu ziehen. Zu diesen Fehlerquellen aller Sedimentationsmethoden kommen noch solche hinzu, die nur bei den indirekten Methoden auftreten; diese sollen im folgenden einzeln einer Kritik unterzogen werden:

a) Sekundärteilchen. Zunächst ist zu beachten, daß bei den indirekten Methoden, bei denen keine mikroskopische Kontrolle des Sedimentationsvorganges ausgeübt wird, genau zu unterscheiden ist, ob man es mit der Sedimentation von Primär- oder Sekundärteilchen zu tun hat. Selbstverständlich wird nur die Beurteilung der Primärteilchen in den weitaus meisten Fällen der Dispersoidanalyse angestrebt. Aus diesem Grunde fordert Hebler[1]), daß bei jeder Messung im Zweischenkel-Flockungsmesser durch mikroskopische Untersuchung der Aufteilungsgrad der Suspension bestimmt wird. — In einigen Fällen interessiert selbstverständlich auch der Dispersitätsgrad der Sekundärteilchen, der Flocken oder Aggregate, zumal, wenn es sich um technische Aufschlämmungen handelt. Die Bodenkundler haben nun verschiedene Methoden ausgearbeitet, nach denen man, angeblich unbeschadet der Korngröße der Primärteilchen, die Sekundärteilchen zerlegen soll. Hierzu gehört das Kochen der Suspension, das, wie schon auf Seite 23 erwähnt, unter allen Umständen vor der Ausführung einer Dispersoidanalyse zu vermeiden ist; von den verschiedenen Gründen hierfür, die eigentlich allzu naheliegend sind, als daß sie einzeln diskutiert zu werden brauchen, sei nur die vermehrte Löslichkeit der meisten Substanzen in kochendem Wasser erwähnt. Der hierbei gelöste Anteil kristallisiert beim Erkalten wieder aus und täuscht eine mehr oder minder feindisperse Phase vor. Aber auch dispersoidchemische Änderungen sind zu erwarten; durch Sieden kann man die meisten kolloiddispersen Systeme koagulieren; statt einer Aufteilung der Sekundärteilchen erhält man also aus tatsächlich vorhandenen kolloiden Teilchen grobdisperse Aggregate.

Sehr erhebliche Unterschiede zwischen der durch Schlämm-Methoden bestimmten Teilchengröße und den mit anderen Meßarten erhaltenen Werten

[1]) F. Hebler, Koll.-Zeitschr. 36, 42 (1924).

fand Bagger[1]) bei der Sedimentationsanalyse von Mineralien. Die Blättchenform der Kaoline, deren Teilchen „ähnlich wie geschliffene Glasplatten aneinanderhaften", bewirkt z. B. daß die Schlämmergebnisse eine fehlerhaft niedere Dispersität zeigen, etwa gegenüber denjenigen bei Quarzteilchen, die diese „Kohäsionseigenschaften" nicht zeigen.

Eine andere Methode ist der Zusatz von Ammoniak; infolge der peptisierenden Wirkung findet eine Zerlegung der Flocken statt. Inwieweit der ursprünglich vorhandene Dispersitätsgrad der Primärteilchen durch diese Maßnahme verändert wird, ist von Fall zu Fall zu entscheiden. Hissink[2]) und Kappen[3]) fanden starke Veränderungen der Ergebnisse der Schlämmanalyse nach Ammoniakzusatz (siehe auch S. 25).

Über andere peptisierende und umgekehrt sedimentationsbeschleunigende Substanzen hat Mayer[4]) berichtet.

Wie stark der Einfluß der Reaktion des Fallmediums sein kann, geht aus Untersuchungen von Hilgard[5]) hervor, über die in § 4 (S. 26) berichtet ist.

b) Dichtebestimmung. Die Berechnung der Meßergebnisse, die mit dem Wiegnerschen Apparat oder den Flockungsmessern erzielt werden, setzt voraus, daß sich die Dichte der Suspension additiv aus den Dichten des Dispersionsmittels und der dispersen Phase zusammensetzt. Zunächst ist zu erwägen, daß bei der Mischung der dispersen Phase mit dem Dispersionsmittel Konzentrationen eintreten können. Allerdings hat weder Wiegner[6]) noch der Verfasser (nach unveröffentlichten Versuchen) diese Erscheinung in so weitgehendem Maße beobachtet, daß sie zu Fehlern Veranlassung geben könnte.

Wahrscheinlich auf Unsicherheiten in der Dichtebestimmung beruhen die enormen Unterschiede, die einzelne Autoren mit den verschiedenen Schlämmapparaten gefunden haben. Eine Zusammenstellung Mitscherlichs[7]) ergibt folgende Tabelle:

Tabelle 62.
Ergebnisse der Schlämmanalyse nach verschiedenen Methoden (nach E. A. Mitscherlich).

Durchmesser μ	Nach Beobachtungen von				
	Schöne-Wahnschaffe	Hilgard	Fadejeff-Williams	Atterberg	Mohr
2	—	—	—	960	1440
10	—	1440	10	60	60
11	15	—	—	—	—
16	$8^1/_2$	$13^1/_2$	—	—	—
17	—	—	—	—	20
20	—	—	—	15	—

[1]) W. Bagger, Diss. (Königsberg 1902).
[2]) D. J. Hissink, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 4, 11/12 (1914).
[3]) H. Kappen, Landw. Vers.-Stat. 88, 32 (1916).
[4]) A. Mayer, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 2, 257 (1879).
[5]) E. Hilgard, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 2, 453 (1879).
[6]) G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. 91, 48 (1919).
[7]) A. Mitscherlich, Bodenkunde, 3. Aufl., 57 (Berlin 1920).

c) Molekulardisperse Auflösung. Ein anderer Umstand, auf den man sein Augenmerk zu richten hat, ist die mögliche Dichteänderung des Dispersionsmittels durch partielle Auflösung der dispersen Phase. Bei den direkten Methoden, wo man es nur mit wenigen Körnchen der dispersen Phase zu tun hat, kann sich die Dichte eines sog. indifferenten Mediums hierdurch kaum in meßbarer Stärke ändern. Anders bei den indirekten Methoden, wo es sich um ungleich höhere Konzentrationen der dispersen Phase handelt. Man muß z. B. deshalb bei der Methode Wiegners oder bei Messungen mit dem Flockungsmesser in den Fällen, wo nach Absinken der dispersen Phase die Menisken im Solrohr und Vergleichsrohr nicht gleiche Höhe zeigen (Achtung auf etwaige kapillare Attraktion im engeren Vergleichsrohr!), mit Hilfe des Ultrafilters entscheiden, ob es sich um eine Veränderung des Dispersionsmittels durch molekulares Lösen handelt oder ob ein kolloiddisperser Anteil vorliegt. Im letzteren Fall muß man, der Forderung Heblers (l. c.) folgend, den Sedimentationsvorgang mindestens auf vier Tage ausdehnen, ehe man die disperse Phase als kolloiddispers ansprechen darf. Noch unveröffentlichte Versuche des Verfassers (v. H.), gemeinsam mit Thölcke[1]), ergaben, daß selbst diese Zeit in vielen Fällen noch zu kurz ist. Lorenz[2]) glaubt allerdings, mit einer Apparatur, deren photographische Registrierung maximal 24 Stunden läuft, Kaolinteilchen von 1 μ Radius messen zu können, die bei 95 cm Fallhöhe mindestens eine Fallzeit von 4 Tagen erfordern.

Es ist selbstverständlich, daß man, wenn irgend möglich, vermeiden muß, die Sedimentationsanalyse in einem Medium vorzunehmen, in dem sich die disperse Phase molekulardispers löst; denn nicht nur die Änderung der Dichte des Dispersionsmittels führt zu schweren Fehlern, sondern auch der Verlust des höchst dispersen Anteils, der sich stets zuerst löst (siehe S. 430), läßt ein falsches Ergebnis gewinnen.

Wie groß die Unterschiede sein können, zeigte Novák[3]), der das gleiche System mit destilliertem Wasser und in Brunnenwasser schlämmte. Die Tabelle 63 zeigt die von ihm publizierten Werte.

d) Volumen des Dispersionsmittels. Bei einigen Schlämmapparaten, nämlich denjenigen, in denen durch einen aufsteigenden Flüssigkeitsstrom eine dispersoidanalytische Trennung herbeigeführt wird, kommt die disperse Phase mit sehr großen Wassermengen in Berührung. Es ist bekannt, daß starkes Auswaschen eines grobdispersen Systems zu einer Peptisation führen kann. Dieser Fall kann bei Messungen, die große Wassermengen erfordern, leicht eintreten. (Siehe hierüber S. 430.)

e) Inkonstanz der Fallhöhe. Während bei den unter *A* und *B* angeführten Schlämmapparaten die Fallhöhe konstant ist, unterliegt sie in dem Sedimentationsapparat Wiegners sowie in den Zweischenkel-

---

[1]) A. F. Thölcke, Diss. (Hamburg 1928), erscheint demnächst.
[2]) R. Lorenz, Der Papierfabrikant **25**, Heft 34 (1927).
[3]) W. Novák, Intern. Mitt. f. Bodenkunde **6**, 120 (1916).

Tabelle 63. Der Einfluß des Dispersionsmittels auf das Ergebnis der Schlämmanalyse (nach W. Novák).
Bodenprobe: Humusfreier Lehmboden von Prosek.

Apparat	Nummer der Probe	Kategorie I 0,2 mm	II 0,2—2 mm	III 2—7 mm	IV über 7 mm	Bemerkungen
		Geschwindigkeit pro Sekunde				
Schlämm-apparat von Kopecky	1	34,07	35,55	20,20	10,18	In destilliertem Wasser geschlämmt
	2	34,46	35,36	20,01	10,17	
	Durch-schnitt	34,26	35,46	20,11	10,19	
	1	33,60	37,58	19,09	9,73	In gewöhnlichem Wasser geschlämmt (13,4° Härte)
	2	33,19	37,64	19,25	9,90	
	3	33,30	37,80	19,38	9,52	
	4	33,54	37,54	19,14	9,51	
Schlämm-zylinder von Schöne	1	33,91	35,27	20,30	10,52	Destilliertes Wasser
	1	33,14[1]	38,57	18,97	10,32	Gewöhnliches Wasser
	2	32,69	38,95	18,52	9,84	

Flockungsmessern und dem Einschenkel-Flockungsmesser im Laufe der Sedimentation einer Veränderung. Dadurch, daß der Meniskus im Sedimentationsrohr ansteigt, wird die Fallhöhe größer; dies ist nur möglich durch eine aufwärts gerichtete Strömung des Dispersionsmittels, die ähnliche Wirkungen haben muß wie der aufsteigende Flüssigkeitsstrom in den unter *C* genannten Schlämmapparaten z. B. nach Nöbel, Schöne usw. Der hierdurch entstehende Fehler beträgt bei den Abmessungen des Wiegnerschen Apparates nach Geßner[2]) etwa 0,3 %. Das Verhältnis der Durchmesser ist bei Wiegner 3,47:1. Im Einschenkel-Flockungsmesser, dessen hauptsächlicher Vorteil gegenüber den Zweischenkel-Flockungsmessern gerade die größere Höhendifferenz der Flüssigkeitssäule am Anfang und am Ende der Messung ist (s. S. 303), muß der Fehler, der durch die Inkonstanz der Fallhöhe bedingt ist, natürlich erheblich größer sein. Als Beispiel sei angeführt, daß in Versuchen des Verfassers die Höhe der Flüssigkeitssäule am Anfang etwa 185 cm, am Ende etwa 210 cm betrug; hier nimmt die Fallhöhe während des Versuches um 13,5 % zu. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß dieses Fehlers auf das Ergebnis der Dispersoidanalyse stehen für die Verhältnisse beim Einschenkel-Flockungsmesser noch aus.

f) Luftblasen. Vor Beginn der meisten Sedimentationsuntersuchungen muß das disperse System durch energisches Schütteln, evtl. mit einer Schüttelmaschine, homogen durchgemischt werden. Hierbei ist es unvermeidlich, daß viele Luftbläschen in dem Dispersionsmittel verteilt

[1]) Im Original 3,14, wohl infolge Druckfehlers.
[2]) H. Geßner, Koll.-Zeitschr. **38**, 119 (1926).

werden. In vielen Fällen verlassen diese die Flüssigkeit nicht sofort nach Beendigung des Schüttelns, sondern haften an einzelnen Teilchen der dispersen Phase fest an, wobei sich natürlich das spez. Gewicht eines solchen Gebildes stark verändert; der Auftrieb der anhaftenden Gasblasen ist oft größer als die Sedimentationsgeschwindigkeit des Teilchens, so daß statt der erwarteten Sedimentation eine Aufrahmung stattfindet.

Falls das disperse System zum Schäumen neigt, werden die nach Beendigung des Schüttelns aufsteigenden Luftblasen große Mengen Schaumes produzieren, die sich aus mehreren Gründen unliebsam bemerkbar machen. Vor allem erschwert es die Ablesung der Stellung des Meniskus im Wiegnerschen Apparat und den Flockungsmessern. Im geschlossenen Zweischenkel-Flockungsmesser sowie im Einschenkel-Flockungsmesser steht außerdem das System unter einem Unterdruck; hierdurch werden weitere gelöste Luftmengen aus der Flüssigkeit frei gemacht. Im Wiegnerschen Apparat sowie in den Zweischenkel-Flockungsmessern umgeht man die durch den Schaum bedingte Ableseschwierigkeit dadurch, daß man nur die Höhenänderung im Vergleichsrohr abliest und unter Zugrundelegung des Verhältnisses der Durchmesser des Vergleichsrohres und des Solrohres die Höhendifferenz berechnet (siehe S. 301). Eine andere Folge der Schaumbildung, die auch die Messungen in den Schlämmapparaten empfindlich stört, ist die Flotation. An der großen Grenzfläche der Schäume werden viele Teilchen adsorbiert, die ohne Schaum zu Boden sinken würden; hierdurch kommt z. B. bei dem Atterbergschen Apparat ein Anteil der dispersen Phase in den abzuhebenden Anteil, der sich seiner Größenordnung nach im Niederschlag befinden müßte.

Aus diesen Gründen hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Schaumbildung möglichst zu unterdrücken. Hat man es mit sehr langsam sedimentierenden Systemen zu tun, so muß man evtl. das Aufsteigen der Luftblasen abwarten, ehe man in den Meßapparat einfüllt; natürlich muß das Einfüllen dann schaumfrei geschehen, was bei einiger Übung möglich ist. Falls dies nicht angänglich ist, so kann man sich in einzelnen Fällen dadurch helfen, daß man das disperse System mit einer indifferenten, mit dem Dispersionsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit überschichtet. In anderen Fällen aber fördert gerade diese Maßnahme die Flotation, d. h. die Adsorption an der neu geschaffenen Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten.

f) Temperaturschwankungen. Wenn sich die Sedimentationsmessung über längere Zeit — beispielsweise mehrere Tage — erstreckt, ist es außerordentlich schwierig, die Versuchstemperatur konstant zu halten. Dies ist aber aus zwei Gründen erforderlich. Zunächst kommt es bei jeder Temperaturänderung zu Konvektionsströmen in der Flüssigkeit; hierdurch wird die Sedimentation empfindlich gestört. Genaue Untersuchungen hierüber hat Odén angestellt[1]), der folgendes ausführt:

---

[1]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **26**, 103 (1919).

„Zu Untersuchungen hierüber eignen sich gewöhnliche Suspensionen nicht so gut, weil diese ja fast immer ungleichkörnig sind. Mit Wasserstoffsuperoxyd herausreduzierte kolloide Goldsuspensionen sind nach den Untersuchungen Westgrens[1]) dagegen sehr gleichkörnig und ein für derartige Untersuchungen sehr geeignetes Material. Ist bei der Sedimentation die Temperatur völlig konstant, so sinkt der gefärbte Rand der kleinen Goldteilchen völlig eben und gleichmäßig. Dies trifft auch zu, wenn sich die Temperatur des Sedimentiergefäßes langsam, aber gleichförmig um 1 bis 2 Zehntelgrad pro Tag ändert.

„War aber die Temperaturvariation größer, so traten Konvektionsströmungen auf. Von Interesse ist es, daß, wenn die Temperatur nicht gleichmäßig, sondern von der einen Seite her langsam verändert wird und man keinen Schutzmantel benutzt, die Sedimentierebenen nicht horizontal, sondern schief oder völlig schief begrenzt verlaufen (vgl. Fig. 119, I und II[2]).

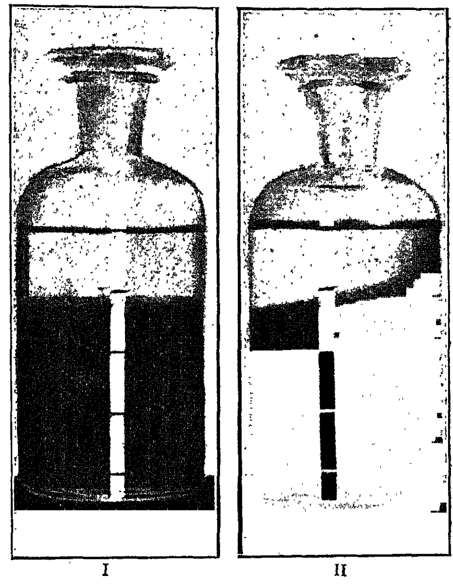


Fig. 119. Der Einfluß von Konvektionsströmen auf die Lage der Sedimentierebenen (nach S. Odén).

I. Sedimentation bei Temperaturkonstanz: horizontale Sedimentierebene.
II. Sedimentation bei rascher Temperaturänderung: die schräge Sedimentationsebene vereitelt jede Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit.

„Diese Versuche sind deshalb von Interesse, weil sie zeigen, daß bei Verwendung eines Isolationsmantels, welcher alle plötzlichen Temperaturveränderungen ausschließt, man auch bei nicht völlig konstanter Temperatur des Zimmers ein Mißlingen des Versuches durch Konvektionsströmungen nicht zu befürchten braucht. Größere Temperaturschwankungen als 0,2° pro Tag sind indessen unbequem."

Noch wesentlicher sind die Unsicherheiten in der Berechnung der Fallkurven, die durch Temperaturschwankungen bedingt sind. In der Stokesschen Gleichung ist das Glied η, das die Viskosität des Mediums berücksichtigt, temperaturvariabel. Nach Wiegner[3]) ändert sich die innere Reibung des Wassers bei 1° Temperaturschwankung um ca. 2%, „ein

[1]) A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 193 (1916).
[2]) Auf der Photographie läßt sich dies nur schwer reproduzieren, weil die beim Exponieren notwendige Belichtung Konvektionsströme verursacht und die Schichtenbildung stört.
[3]) G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. **91**, 49 (1919).

Fehler, der nicht beliebig zu vernachlässigen ist, wie es bis heute fast immer geschah" (siehe Tabelle 52 auf S. 272).

Die Nachteile der Temperaturschwankungen sind, genau genommen, nur bei Ausführung der Messungen in einem Zimmer mit konstanter Temperatur zu vermeiden, wie es z. B. Odén[1]) zur Verfügung stand. Wiegner[2]), der mit weit geringeren Versuchszeiten arbeitete, stellte die Messungen „in einem von der Sonnenseite abliegenden Zimmer" an und „notierte die Temperaturschwankungen, die 1° nicht übersteigen durften, sonst wurde die Versuchsreihe verworfen". Bei technischen Sedimentationsanalysen, z. B. mit Hilfe der Flockungsmesser, wird man nur in den seltensten Fällen ein Zimmer mit konstanter Temperatur zur Verfügung haben, ja selbst die Wiegnersche Forderung (Konstanz auf 1° C) wird nicht immer einzuhalten sein. In solchen Fällen muß man eine „durchschnittliche Temperatur" zugrunde legen, die das Mittel aus möglichst zahlreichen Einzelmessungen sein soll; in geeigneter Weise läßt sich ein Registrierthermometer hierzu verwenden. Es ist selbstverständlich, daß dieser Ausweg nicht gerade als ideal zu bezeichnen ist.

§ 22. Die Zentrifuge als dispersoidanalytisches Hilfsmittel.

1. Theorie und Berechnung.

In den Fällen, in denen infolge der Kleinheit der Teilchen oder infolge des geringen Unterschieds in der Dichte der Teilchen und der des Dispersionsmittels, oder zu hoher Viskosität des Fallmediums die Fallgeschwindigkeit zu klein wird, kann man statt der Erdschwere g eine stärkere Kraft auf die Teilchen wirken lassen. Als solche kommt hauptsächlich die Zentrifugalkraft in Frage. Unter der Voraussetzung eines kugelförmigen Teilchens, dessen Masse $^4/_3 \pi a^3 \cdot D$ ist, nimmt die Formel für die Zentrifugalkraft Z die Form an: $Z = 4\pi^2 l n^2 \cdot {}^4/_3 \pi a^3 D$, worin l den Abstand des Teilchens von der Zentrifugenachse und n die Umdrehungszahl pro Sekunde angibt. Setzt man diese Kraft Z in die Stokessche Formel ein, so erhält man für die Fallgeschwindigkeit V die Formel:

$$V = \frac{2}{9} \frac{a^2(D - D_{fl}) \cdot 4\pi^2 l n^2 \cdot {}^4/_3 \pi a^3 D}{\eta} = \frac{32}{27} \cdot \frac{a^5 \cdot \pi^3 \cdot l n^2 \cdot D(D - D_{fl})}{\eta}$$

oder nach a aufgelöst

$$a = \frac{1}{2} \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \cdot \sqrt[5]{\frac{V\eta}{l n^2 \cdot D(D - D_{fl})}} = 0{,}49233 \cdot \sqrt[5]{\frac{V \cdot \eta}{l n^2 \cdot D(D - D_{fl})}}.$$

[1]) S. Odén, Koll.-Zeitschr. **26**, 103 (1919).
[2]) G. Wiegner, Landw. Vers.-Stat. **91**, 49 (1919).

In diesen Formeln ist, wie bisher, a der Radius des Teilchens, D dessen Dichte; η und D_{fl} ist die Viskosität und Dichte des Dispersionsmittels. Die so umständlich erscheinende Rechnung vereinfacht sich in praxi, wenn man sie in Reihenversuchen mit der gleichen dispersen Phase und gleichem Dispersionsmittel in derselben Apparatur ausführt; dann faßt man die Glieder $\sqrt[5]{\frac{\eta}{l n^2 \cdot D (D - D_{fl})}}$ als Faktor F_1 zusammen und hat dann im Einzelfall $a = 0{,}49233 \cdot F_1 \cdot \sqrt[5]{\frac{\text{cm}}{\text{sec}}}$ zu berechnen. Oder will man zu Kontrollmessungen mit verschiedener Geschwindigkeit arbeiten, so nimmt man das Glied n^2 nicht in den Faktor F_1, sondern faßt diesen als $\sqrt[5]{\frac{\eta}{l D (D - D_{fl})}} = F_2$ zusammen; dann erhält man $a = 0{,}49233 \cdot F_2 \cdot \sqrt[5]{\frac{\text{cm}}{n^2 \cdot \text{sec}}}$ usw.

Zur Berechnung der Teilchengröße kolloiddisperser Systeme mittels Zentrifugierens bei sehr hohen Umdrehungszahlen hat Svedberg und Rinde[1]) eine ähnliche Formel aufgestellt; nach dieser ist der Teilchenradius

$$a = \sqrt{\frac{9 \eta l n (x_2/x_1)}{2 (D - D_{fl}) (t_2 - t_1) \omega^2}},$$

worin η wiederum die Viskosität des Mediums bedeutet, ferner x_2 und x_1 die Abstände eines Teilchens (resp. der Grenzlinie helldunkel [s. u.]) von der Rotationsachse zur Zeit t_2 und t_1, D und D_{fl} die Dichte der dispersen Phase und des Dispersitätsmittels und ω die Winkelgeschwindigkeit.

Wie Svedberg an anderer Stelle ausführte[2]), wirken aber auf die Teilchen, die auszentrifugiert werden, genau so wie auf die unter dem Einfluß der Gravitation sedimentierenden, zwei Kräfte ein; neben der Zentrifugalkraft wirkt die Brownsche Bewegung resp. der osmotische Druck, der zu einer Diffusion entgegen der Richtung der Zentrifugalkraft wirkt; diese Gleichgewichte hat Perrin für die Sedimentation zu einer eleganten Methode der Teilchengrößebestimmung ausgebaut, über die in § 25 berichtet wird; ähnliche Gedankengänge entwickelte Svedberg für die Zentrifugalkraft. Auf die Rechnung kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Durch feinsinnige Versuchsanordnungen bewies Svedberg die Richtigkeit seiner Annahmen.

2. Die Dispersoidanalyse mit Laboratoriumszentrifugen.

Hinsichtlich des experimentellen Teiles der Untersuchungen ist zunächst festzustellen, daß man nur die besten Zentrifugen, die vollkommen erschütterungsfrei laufen, benutzen kann. Da die Umlauf-

1) The Svedberg und H. Rinde, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2676 (1924).
2) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 36, Zsigmondy-Festschrift, S. 60.

geschwindigkeit bekannt sein muß, ist erforderlich, daß die Zentrifuge entweder mit einem genauen Tachometer versehen ist, oder daß man bei jeder Messung mit einem der bekannten Apparate, die auf das mitdrehende Zentrum der Zentrifuge aufgesetzt werden, die (meist direkt ablesbare) Geschwindigkeit mißt.

Einzelne Teilchen bei dieser Sedimentationsmethode in ihrem Abfall zu verfolgen, ist meist nicht möglich; man ist also bei diesen Untersuchungen auf das Beobachten des Absinkens einer großen Teilchenzahl, einer „Wolke", angewiesen. Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren: Entweder, und das ist die gebräuchlichste Art, benutzt man reagenzglasähnliche Zentrifugierröhrchen mit eingeätzter Millimeterteilung, zentrifugiert eine bestimmte Zeit und sieht dann nach, wieweit die Grenze

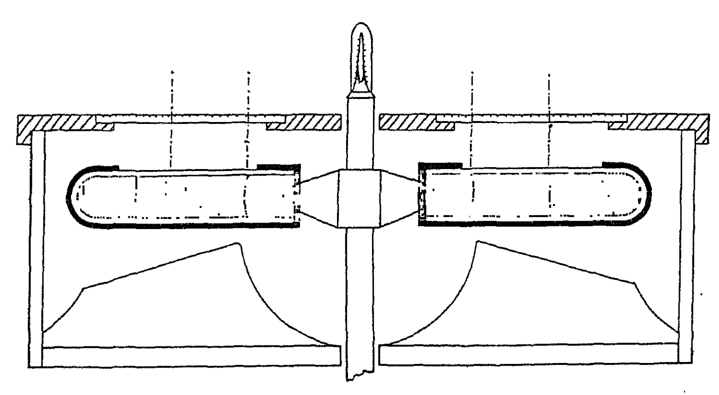


Fig. 120.
Für dispersoidanalytische Messungen umgebaute Laboratoriumszentrifuge.
Erklärung im Text.

trüb-klar nach unten gewandert ist. Hierbei ist große Vorsicht geboten bei dem Anhalten der Zentrifuge. Durch das Herabschlagen der während der Drehung horizontal liegenden Gläser werden diese oft so geschüttelt, daß sich die scharfe Grenzfläche verwischt; diesen Übelstand vermeidet der Verfasser durch Anbringen eines flachen Kegels (wie in Fig. 120) am Boden des Zentrifugenkastens, wodurch die Gläser von vornherein schräg gelagert sind. — Nach den Erfahrungen des Verfassers sind die Zentrifugeneinrichtungen erheblich praktischer, bei denen man während des Zentrifugierens ablesen kann; eine solche Einrichtung zeigt Fig. 120. Man muß dabei Metallhülsen benutzen, die an der Seite, die während des Drehens nach oben liegt, einen Längsspalt haben, durch den man das Zentrifugierglas sehen kann. Es werden nun z. B. bei einer 4teiligen Zentrifuge alle 4 Gläser gleich hoch mit dem zu messenden System gefüllt; als Deckel kommt auf die Zentrifuge eine Glasplatte, die an einer Stelle Strichmarken in Millimeterabstand trägt. Bei der schnellen Drehung, die man bei Laboratoriums-

zentrifugen anwenden kann (z. B. $n = 50$), erscheinen die 4 einzelnen Gläser als Ring, dessen innerer Teil (z. B. bei dem System Ruß in Öl) farblos und dessen äußerer schwarz erscheint. Der schwarze äußere Ring wird im Verlauf des Zentrifugierens infolge der Absinkung der Teilchen naturgemäß immer schmäler. Man muß möglichst genau die Geschwindigkeit der Grenzverschiebung, etwa in Millimeter pro 5 Minuten, ablesen; hieraus wird $V =$ cm/sec berechnet. Diese Ablesemethode kommt dem Ideal, einen kinetischen Vorgang wie die Sedimentation auch in seiner Zeitfolge zu beobachten, natürlich erheblich näher als die erstgenannte Methode, die nur einen Wert liefert.

Über die Leistungsfähigkeit der Laboratoriumszentrifugen schreibt Liesegang[1]) folgendes:

„Die höchste Leistung, welche bis 1917 erzielt wurde, entspricht dem 40000fachen der Schwerkraft. Damit lassen sich innerhalb 33 Stunden aus Wasser Teilchen entfernen, welche an der unteren Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit stehen. Teilchen, die noch durch ein Porzellanfilter hindurchgehen, werden viel rascher ausgeschleudert. In einem weniger viskösen Medium als Wasser ist die Wirkung eine schnellere. Für die vollständige Scheidung von Gasen von verschiedener Dichtigkeit würde eine Kraft nötig sein, die etwa hundertmillionenmal stärker ist als die Schwerkraft." Diese Rechnungen von Ayres[2]) gelten in gleicher Weise für echte Lösungen.

3. Beispiele für Dispersoidanalysen mit Laboratoriumszentrifugen.

Mittels Sedimentationsmessung unter Anwendung einer Zentrifuge von 2000 Umdrehungen pro Minute untersuchten Dumanski, Zabotinski und Ewsejew[3]) die Hydratation von suspensoiden Kolloidteilchen. Den Radius a von kolloiden Silberteilchen, die durch elektrische Zerstäubung hergestellt waren, bestimmten die Autoren mittels ultramikroskopischer Auszählung (s. S. 63); nach dieser Methode erhält man den Radius des festen Teilchens mit Hydratationshülle. Dann zentrifugierten sie das Sol und untersuchten die Konzentrationsänderung. Das Absedimentieren der Teilchen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft erfolgt

D C C_1 D_1 i h A B

Fig. 121. Schema zur Berechnung der Sedimentation bei Zentrifugenversuchen (nach A. Dumanski). Erklärung im Text.

[1]) R. E. Liesegang, Kolloidchemie, 2. Aufl., 92 (Dresden 1926).

[2]) E. E. Ayres jr., Metallurg. and Chem. Eng. 16, 190 (1917).

[3]) A. Dumanski, E. Zabotinski und M. Ewsejew, Koll.-Zeitschr. 12, 6 (1913).

nun nach Maßgabe des „wahren Radius a_h“, d. h. des Teilchens ohne Hydratationshülle. Durch Subtrahieren der Werte voneinander erhält man die Dicke der Hydratationshülle. Für die Rechnung setzen die Autoren folgende Annahmen voraus (Fig. 121): $ABCD$ soll ein mit n-Teilchen gefülltes Volumen darstellen. Bei Wirkung der konstanten Kraft (Zentrifugalkraft) in t-Sekunden werden alle Teilchen einen Weg i gehen, und in D_1C_1CD wird das reine Dispersionsmittel vorhanden sein. Wenn alle Teilchen gleich sind, so muß die ursprüngliche Konzentration in den Volumen $ABCD$ und die jetzige in den Volumen ABC_1D_1 gleich groß sein. Die Zahl der Teilchen in $ABCD = n$, und in

$$ABC_1D_1 = n_1 = n\frac{C_1B}{CB} \text{ oder } n\frac{h-i}{h} = \left(n - n\frac{i}{ht}\right) = n_1.$$

Daraus folgt, daß $\frac{n-n_1}{nt}h = \frac{i}{t}$; n und n_1 kann man mittels Ultramikroskop bestimmen. Die ausgeführten Versuche lieferten folgende Resultate:

Silberhydrosol Nr. 1.

Die Teilchenzahl im Versuchsvolumen $3 \cdot (9{,}17 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 18 = 15{,}2$

Konzentration des Silbers . . . . $= 60{,}2 \cdot 10^{-6}$ g

$$\text{Teilchengewicht} = \frac{60{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot (9{,}17 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 18}{15{,}2}$$

Der Radius des Teilchens

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 60{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot (9{,}17 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 18}{15{,}2 \cdot 4\pi \cdot 10{,}5}} = 155 \cdot 10^{-7}\text{ cm}$$

Die Teilchenzahl vor Zentrifugierung $n = 15{,}2$

Die Teilchenzahl nach Zentrifugierung $n_1 = 9{,}8$

Zentrifugierungsdauer . . . . $t = 28 \cdot 60$ Sek.

Die Geschwindigkeit $\frac{i}{t} = \frac{8{,}5 \cdot 5{,}4}{15{,}2 \cdot 28 \cdot 60}$

$h = 8{,}5$ cm

$\eta = 11 \cdot 10^{-3}$

Die Beschleunigung der Zentrifugalkraft $g = \left(\frac{2\pi \cdot 8 \cdot 2000}{60}\right)^2 \cdot \frac{1}{8}$

Der Radius des Teilchens

$$a_h = \sqrt{\frac{9 \cdot 11 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}5 \cdot 5{,}4 \cdot 60^2 \cdot 8}{15{,}2 \cdot 28 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 9{,}5 \cdot 4\pi^2 \cdot 64 \cdot 4 \cdot 10^6}} = 52 \cdot 10^{-7}\text{ cm}.$$

Silberhydrosol Nr. 2.

Die Teilchenzahl im Versuchsvolumen $\frac{12}{11}(9{,}17\cdot 10^{-4})^3\cdot 18 = 14{,}5$

Konzentration des Silbers $= \frac{265}{4}\cdot 10^{-6}$ g

$$\text{Teilchengewicht} = \frac{265\cdot 10^{-6}}{4}\,\frac{12}{11}\,\frac{(9{,}17\cdot 10^{-4})^3}{14{,}5}$$

Der Radius des Teilchens

$$a = \sqrt[3]{\frac{3\cdot 265\cdot 10^{-6}\cdot 12\cdot (9{,}17\cdot 10^{-4})^3\cdot 18}{4\cdot 11\cdot 14{,}5\cdot 4\,\pi\cdot 10{,}5}} = 117\cdot 10^{-7}\ \text{cm}$$

Die Teilchenzahl vor Zentrifugierung $n = 14{,}5$

Die Teilchenzahl nach Zentrifugierung $n_1 = 11{,}0$

Zentrifugierungsdauer $t = 10\cdot 60$ Sek.

Die Geschwindigkeit des Teilchens $\frac{i}{t} = \frac{8{,}5\cdot 3{,}5}{14{,}5\cdot 10\cdot 60}$

Die Beschleunigung der Zentrifugalkraft $g = \left(\frac{2\,\pi\cdot 8\cdot 2000}{60}\right)^2\cdot\frac{1}{8}$

Der Radius des Teilchens

$$a_h = \sqrt{\frac{9\cdot 11\cdot 10^{-3}\cdot 8{,}5\cdot 3{,}5\cdot 60^2\cdot 8}{14{,}5\cdot 10\cdot 60\cdot 2\cdot 4\,\pi^2\cdot 64\cdot 4\cdot 10^6\cdot 9{,}5}} = 71\cdot 10^{-7}\ \text{cm}$$

Silberhydrosol Nr. 3.

Die Teilchenzahl im Versuchsvolumen $\frac{12}{11}(9{,}17\cdot 10^{-4})^3\cdot 18 = 6{,}5$

Die Konzentration des Silbers $= \frac{88{,}2}{4}\cdot 10^{-6}$ g

$$\text{Teilchengewicht} = \frac{88{,}2\cdot 10^{-6}}{4}\,\frac{12}{11}\,\frac{\cdot(9{,}17\cdot 10^{-4})^3\cdot 18}{\cdot 6{,}5}$$

Der Radius des Teilchens

$$a = \sqrt[3]{\frac{3\cdot 88{,}2\cdot 10^{-6}\cdot 12\cdot (9{,}17\cdot 10^{-4})^3\cdot 18}{4\cdot 11\cdot 6{,}5\cdot 4\,\pi\cdot 10{,}5}} = 105\cdot 10^{-7}\ \text{cm}$$

$h = 9{,}2$ cm,

$\eta = 11\cdot 10^{-3}$

Die Geschwindigkeit des Teilchens $\frac{i}{t} = \frac{9{,}2\cdot 1{,}2}{6{,}5\cdot 20\cdot 60}$

Die Beschleunigung der Zentrifugalkraft $g = \left(\frac{2\,\pi\cdot 8{,}3\cdot 2000}{60}\right)^2\cdot\frac{1}{8{,}3}$

Der Radius des Teilchens

$$a_h = \sqrt{\frac{9 \cdot 11 \cdot 10^{-3} \cdot 9,2 \cdot 1,2 \cdot 60^2 \cdot 8,3}{6,5 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 4\pi^2 \cdot (8,3)^2 \cdot 4 \cdot 10^6 \cdot 9,5}} = 45 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Im folgenden sind die Resultate der oben geführten Versuche dargestellt:

Tabelle 64.

Vergleich der Radien a fester Silberteilchen mit den „wahren Radien“ a_h, d. h. den Radien der Teilchen ohne Hydratationshüllen (nach A. Dumanski).

Nr.	a	a_h
1	0,155 μ	0,053 μ
2	0,117 μ	0,071 μ
3	0,105 μ	0,045 μ

4. Die Ultrazentrifuge.

Mittels sehr schnell laufender Zentrifugen hat Svedberg[1]) dispersoidanalytische Messungen an Goldsolen ausgeführt.

„Das Prinzip der Ultrazentrifuge ist das folgende: Die zu untersuchende Flüssigkeit, etwa 0,5 ccm, wird in eine Küvette eingeschlossen, welche die Form eines aus einem zirkulären Ringe ausgeschnittenen Sektors hat (Fig. 122). Der äußere Radius der Flüssigkeitsmasse ist 5,3 cm, der innere 4 cm und der Winkel 5⁰. Die Dicke der Küvette ist 1 cm, das Material ist

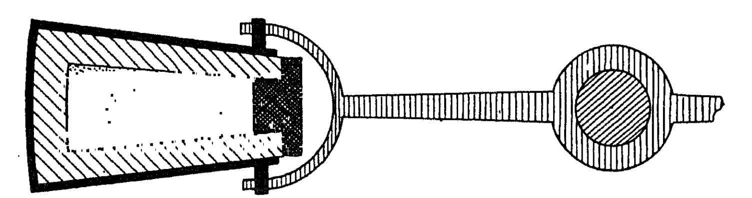


Fig. 122. Küvette der Ultrazentrifuge (nach The Svedberg). Erklärung im Text.

für gefärbte Sole Glas, für Sole mit Absorption nur im Ultraviolett Quarz. Die gegen das Rotationszentrum C gerichtete Öffnung der Küvette ist gasdicht verschlossen. Die in dieser Weise zwischen planparallelen Glas- oder Quarzplatten eingeschlossene sektorförmige Flüssigkeitsmasse wird in einer Spezialzentrifuge derart angeordnet, daß die Flüssigkeit für längere Zeit bei konstanter Temperatur erschütterungsfrei in schneller Rotation gehalten werden kann. Ununterbrochene Versuche während 60 Stunden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 8900 Touren pro Minute sind ausgeführt

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 36, Zsigmondy-Festschrift, S. 53.

worden. Mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas wird ein Lichtbündel so durch die Zentrifuge gesandt, daß eine über der Zentrifuge montierte Kamera ein Bild der rotierenden Küvette mit ihrer kolloiden Lösung auf eine photographische Platte wirft, und zwar jedesmal wenn die Küvette einen bestimmten Punkt passiert. In dieser Weise kann von Zeit zu Zeit während der Zentrifugierung der Zustand in dem Sole photographiert werden.

„Fig. 123 zeigt den Erfolg des Zentrifugierens eines Goldsoles, dessen Teilchenradius nach der Zsigmondyschen Keimmethode zu 3,2 $\mu\mu$ gefunden wurde. Die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen beträgt 15 Minuten und die Tourenzahl etwa 5500 pro Minute. Durch





Fig. 123. Photographische registrierte Zentrifugierung eines Goldsoles I (nach The Svedberg).

Die untere Reihe der Photographien schließt sich rechts an die obere an. Zwischen je zwei Aufnahmen sind 15′ vergangen.

Messen der Fallgeschwindigkeit wurde der Teilchenradius zu 3,5 $\mu\mu$ gefunden. Fig. 124 gibt das Absinken eines Goldsoles wieder, welches mittels der Faraday-Zsigmondyschen Phosphor-Reduktionsmethode hergestellt worden war. Die Zeit zwischen den Aufnahmen ist hier 30 Minuten, die Rotationsgeschwindigkeit etwa 5500 Touren. Die Keimmethode hatte den Radiuswert 2,5 $\mu\mu$ gegeben; die Messung der Fallgeschwindigkeit gab 2,4 $\mu\mu$.

„Ist das Sol nicht gleichkörnig, so verwischt sich allmählich die anfangs scharfe Grenzlinie zwischen Sol und reinem Dispersionsmittel. Diese Erscheinung kann zur Messung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengröße dienen. Um in diesem Falle sowie für den Fall eines Sedimentationsgleichgewichts die Konzentration des Soles als Funktion des Abstandes von dem Rotationszentrum zu bestimmen, werden die photographischen Aufnahmen mittels eines selbst registrierenden Mikrophotometers analysiert“ (siehe S. 211).

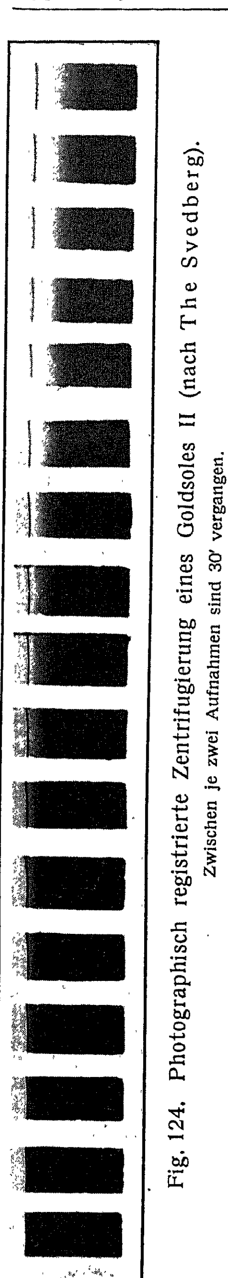


Fig. 124. Photographisch registrierte Zentrifugierung eines Goldsoles II (nach The Svedberg). Zwischen je zwei Aufnahmen sind 30' vergangen.

Über die praktische Verwertung der Ultrazentrifuge schreibt Hebler[1]):

„Leider sind die geschilderten glänzenden Methoden für die Praxis von sehr bedingtem Wert. Abgesehen davon, daß nur monodisperse Systeme zugängig sind, dürfte eine den zu stellenden Anforderungen genügende Apparatur nur mit außerordentlichem Aufwand an Zeit und besonders an Geld zu beschaffen sein. Verfasser konnte indessen zeigen, daß sich bei gröberen Suspensoiden die durchschnittliche Teilchengröße der einzelnen, durch fraktionierendes Zentrifugieren erhaltenen Sedimente nach den gegebenen Formeln in guter Übereinstimmung mit dem sedimentations-analytisch festgestellten Werte errechnen läßt[2]). Hierzu lassen sich die üblichen Laboratoriumszentrifugen benutzen, falls sie genügend lange auf konstanter Umdrehungszahl gehalten werden können, und diese meßbar ist. Wesentlich für ein einwandfreies Arbeiten ist stichfestes Absitzen des Sedimentes."

5. Beispiele für Dispersoidanalysen mittels Ultrazentrifuge.

In Ergänzung der obenerwähnten Beispiele Svedbergs seien einige Zahlenreihen angeführt: Für ein Goldsol, das durch Reduktion von Goldchlorid mittels Phosphor hergestellt war (100 ccm 0,001 normaler Goldchlorwasserstoffsäurelösung; 5 ccm 0,1 normaler Kaliumkarbonatlösung, 95 ccm Wasser; hierzu 1 ccm gesättigter alkoholischer Phosphorlösung, Erhitzen bis zum Verschwinden des Alkohols), hatte Svedberg die Teilchengröße mittels Vergoldung nach Zsigmondy (s. § 5) und ultramikroskopischer Auszählung zu 2,5 $\mu\mu$ Radius bestimmt. Dieses Sol wurde in der Ultrazentrifuge bei 8700 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert; aus dieser Zahl ergibt sich die Winkelgeschwindigkeit $\omega = 290\pi$. Die Temperatur betrug 20°. Expositionszeit 5 Sekunden. Die erhaltenen Zahlen zeigt Tabelle 63.

[1]) F. Hebler, Kolloidchem. Technologie, herausgeg. v. R. E. Liesegang, 187 (Dresden 1926).
[2]) F. Hebler, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 741 (1926); Farbenzeitung **31**, Heft 31 (1926).

Tabelle 65.
Die Konstanz der Absinkung von Goldteilchen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft I (nach The Svedberg).

Dauer der Zentrifugierung in Sekunden	Abstand der Grenze hell/dunkel von der Rotationsachse in cm	Teilchenradius, berechnet nach der auf Seite 336 angegebenen Formel in $\mu\mu$
3600	3,70	2,0
5400	3,78	2,1
7200	3,87	2,1
9000	3,96	1,9
9900	4,00	Mittel 2,0

Ein anderes Goldsol (Nr. 2) stellte Svedberg so her, daß er das Sol Nr. 1 als Keimsol benutzte und durch Wasserstoffperoxyd Goldchlorid auf die vorhandenen Teilchen herausreduzierte; mittels Berechnung der niedergeschlagenen Goldmenge erhielt er als Teilchengröße $a = 3{,}2\,\mu\mu$. Umdrehungsgeschwindigkeit 5700 pro Minute ($\omega = 190\,\pi$), Temperatur 19°, Belichtungszeit 15 Sekunden.

Tabelle 66.
Die Konstanz der Absinkung von Goldteilchen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft II (entsprechend Fig. 127) (nach The Svedberg).

Dauer der Zentrifugierung in Sekunden	Abstand der Grenze hell/dunkel von der Rotationsachse in cm	Teilchenradius, berechnet nach der auf Seite 336 angegebenen Formel in $\mu\mu$
0	—	—
1800	3,43	—
2700	3,49	3,83
3600	3,55	3,84
4500	3,60	3,43
5400	3,66	3,73
6300	3,71	3,38
7200	3,78	3,97
8100	3,83	3,33
9000	3,91	4,18
9900	3,97	3,58
		Mittel 3,70

Diese Zahlen mögen genügen, um zu zeigen, daß man tatsächlich mittels der Ultrazentrifugierung zu dispersoidanalytischen Werten gelangt, die mit den Zahlen, die nach anderen Methoden erhalten werden, übereinstimmen. Ob man sich allerdings die Mühe machen muß, die Teilchengröße auf 2 Dezimalen anzugeben, wenn die Einzelwerte der Messung um 13% differieren, erscheint zweifelhaft.

§ 23. Die dispersoidanalytische Anwendung des Stokesschen Gesetzes auf die Bewegung der Teilchen im elektrischen Kraftfeld.

1. Die Theorie.

In den §§ 19—22 wurde die Dispersoidanalyse mittels der Sedimentationsmessungen behandelt, bei denen als treibende Kräfte Gravitation und Zentrifugalkraft wirken. Beide Kräfte sind relativ schwach. Aus diesem Grunde sedimentieren auch nur verhältnismäßig große Teilchen mit meßbarer Geschwindigkeit. Diese entzieht sich der Beobachtung mit einfachen Laboratoriumsmitteln etwa bei Teilchen, die an der Grenze zu dem Gebiet der Kolloide stehen (betreffs der Ultrazentrifuge siehe jedoch S. 339).

Will man also auf Kolloide Meßmethoden anwenden, die theoretisch auf das Stokessche Gesetz aufgebaut sind, so muß man stärkere anziehende oder abstoßende Kräfte auf die Teilchen wirken lassen. Es lag sehr nahe, elektrische Energien anzuwenden. Unter den diesbezüglichen Arbeiten ist hauptsächlich eine Untersuchung von Wells und Gerke[1]) zu erwähnen, die eine „Oscillation Method" zur Messung der Größe von ultramikroskopischen Teilchen ausgearbeitet haben. Der Verfasser ist Herrn Gerke für briefliche Ergänzungen der Publikation zu Dank verpflichtet.

Führt man als bewegendes Moment elektrische Kräfte ein, so übernimmt die Potentialdifferenz x (Volt pro cm) die Rolle von g in der Stokesschen Formel. Natürlich muß man dann dafür Sorge tragen, daß g keinen maßgebenden Einfluß auf die zu messende Bewegung ausübt (z. B. bei Ultramikronen oder bei horizontalem Kräftefeld). Arbeitet man mit Gravitations- oder Zentrifugalkräften, so ist allein die Masse der Teilchen von entscheidendem Einfluß auf die Bewegung, was sich durch das Glied $D - D_{fl}$ (Dichtedifferenz der dispersen Phase und Dispersionsmittel) ausgedrückt; verwendet man in der bezeichneten Weise aber ein Wechselstromfeld, so ist statt der Masse der Teilchen ihre elektrische Ladung e ausschlaggebend. Die „Stokessche Gleichung" nimmt dann folgende Form an: $Xe = 3\,\pi\eta a v$, worin η wiederum die Viskosität des Mediums in c-g-s-Einheiten, a der Teilchendurchmesser in Zentimeter bedeutet und v die Bewegungsgeschwindigkeit des Teilchens (cm/sec) angibt. Für v haben Wells und Gerke eine „korrigierte Geschwindigkeit" eingeführt; da die Messungen in gasförmigen Medien ausgeführt wurden, mußte der Cunninghamsche Faktor[2]) berücksichtigt werden; nach S. 253 ist die korrigierte Geschwindigkeit gegeben durch die

[1]) P. V. Wells und R. H. Gerke, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 912 (1919).
[2]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London A **83**, 357 (1910).

Gleichung: $\nu = \nu_s \cdot \left(1 + A \frac{l}{a}\right)$; hierin ist A eine Konstante, l/a das Verhältnis der freien Weglänge l der Gasmoleküle zu dem Teilchendurchmesser a.

Nach den Angaben von Wells und Gerke kann man mit einer vereinfachten Formel: $a = \frac{9{,}3 \cdot 10^{-10} \cdot x}{\nu}$ die Teilchengröße angenähert angeben, wenn es sich um Aerosole, d. h. Systeme mit gasförmigem Dispersionsmittel handelt.

2. Die ultramikroskopische Messung im Wechselstromfeld.

Die Messung der Teilchengeschwindigkeit unter dem Einfluß des elektrischen Feldes wurde von Wells und Gerke in sehr exakter Weise ultramikroskopisch ausgeführt. In die Küvette eines Spalt-Ultramikroskopes (Fig. 125) wurde das Aerosol eingeblasen. Zu der Figur ist zu bemerken, daß die Richtung des einfallenden Lichtstrahls senkrecht zur Ebene des Papiers zu denken ist. Die Teilchen befinden sich zwischen den beiden, 4 mm voneinander entfernten Elektroden, an die eine Potentialdifferenz von 220—600 Volt gelegt wird. Die Beobachtung der Teilchengeschwindigkeit erfolgt auf photographischem Wege. Da nun die genaue ultramikroskopische Messung nur dann möglich ist, wenn die Teilchen sehr kleine Strecken durchlaufen (da das Gesichtsfeld sehr klein ist), kam es darauf an, den Strom nur kurze Zeit wirken zu lassen. Wells und Gerke nahmen deshalb einen sehr eleganten Kunstgriff zur Hilfe. Sie verwendeten einen Wechselstrom, dessen Richtungswechsel in bestimmten, genau meßbaren Zeitabständen erfolgte; die Phasen waren ziemlich groß, nämlich 0,25 bis 0,545 sec. Wenn die photographische Platte während der Aufnahme feststeht, wird nun jedes Teilchen infolge seiner Oszillation unter dem Einfluß des Wechselstromfeldes ein strichförmiges Bild ergeben; die Länge des Striches ist ein Maß für die Amplitude der Oszillation, d. h. für die Weglänge. Um nun die Überlagerung der Bilder jeder einzelnen Bewegung, die zu dem erwähnten Strich führt, zu vermeiden, haben die Autoren die photographische Platte während der Aufnahme bewegt, und zwar in einer Richtung, die rechtwinklig zu den elektrischen Kraftlinien verläuft. Hierdurch

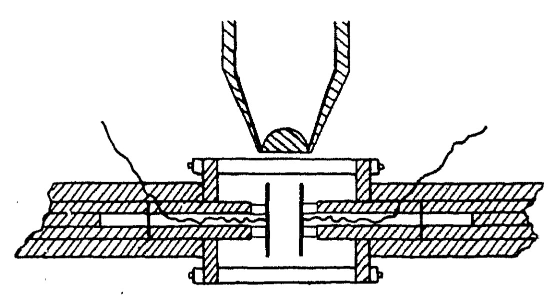


Fig. 125. Küvette des Ultramikroskopes (nach P. V. Gerke und R. H. Wells).

löst sich der Strich in eine Zickzacklinie auf. Die Fig. 126a und b auf Tafel A zeigen Ausschnitte von Originalaufnahmen der Autoren, für deren Überlassung der Verfasser ebenfalls Herrn Gerke zu großem Dank verpflichtet ist. Diese Methode hat den Vorteil, daß man an verschiedenen Stellen die Weglänge desselben Teilchens messen kann.

Die relativen Weglängen, die man durch Ausmessen der photographischen Aufnahmen erzielt, werden dann in absolute umgerechnet. Hierzu ist die Kenntnis des Größenverhältnisses der wahren Oszillationsamplitude und ihres photographischen Bildes erforderlich. Zu diesem Zweck wird ein Objektmikrometer in das Dunkelfeld gebracht und von ihm eine Aufnahme gemacht. Mit dieser wird dann ein Okularmikrometer geeicht, das in ein Hilfsmikroskop mit sehr schwachem Objektiv eingelegt ist; mit der so erhaltenen optischen Einrichtung werden dann die photographischen Aufnahmen ausgemessen.

Eine Zahlenreihe, die den Dispersitätsgrad eines Aerosoles (Tabakrauch) angibt, weist folgende Werte auf:

Tabelle 67.

Die Konstanz der Teilchengrößen, die unter verschiedenen Bedingungen durch photographische Aufnahme der Oszillation im Wechselstromfeld bestimmt worden sind (nach P. V. Gerke und R. H. Wells).

Dauer einer halben Oszillation in sec.	Feldstärke in Volt pro cm	Verschiebungsgeschwindigkeit in 10^{-6} cm pro sec	Durchschnittlicher Teilchendurchmesser 10^{-5} cm
0,25	587	1,97	2,76
0,25	590	2,07	2,65
0,545	587	2,03	2,70
0,545	585	1,87	2,80

Aus den Zahlen der letzten Spalte geht hervor, daß die Genauigkeit der Methode sehr beträchtlich ist; man erhält in dem angeführten Beispiel für den Teilchendurchmesser a die Größe von 0,273 μ mit einem durchschnittlichen Fehler von $+$ 0,005 μ. Die Differenz zwischen den extremen Meßwerten beträgt 5,4%.

Das Anwendungsgebiet für diese Meßart sind Systeme, deren disperse Phase die Größenordnung von Zehntel Mikron besitzt; dies ist aus dem Grund besonders angenehm, als Teilchen dieses Dispersitätsgrades nicht mehr mit der üblichen Sedimentationsanalyse gemessen werden können (vgl. jedoch S. 339), da die Absinkgeschwindigkeit viel zu klein ist, und noch nicht mit der im nächsten Paragraphen zu besprechenden Methode der Brownschen Bewegung, da für diese die Teilchen zu groß sind. Sie nimmt somit eine Mittelstellung zwischen beiden Methoden ein.

Tafel A.

Aufnahmen der Bewegung kolloider Teilchen im Wechselstromfeld (mit fallender Platte). (Gerke und Wells.)

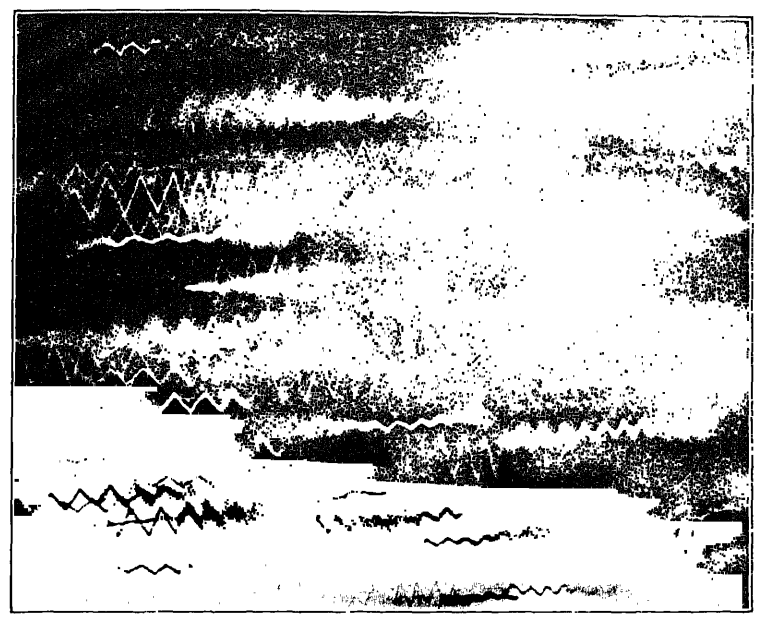


Fig. 126a.

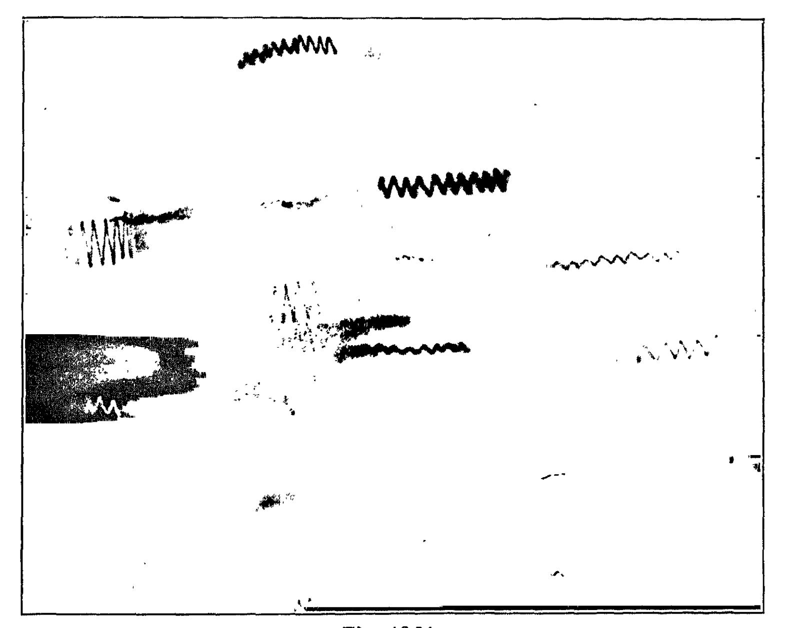
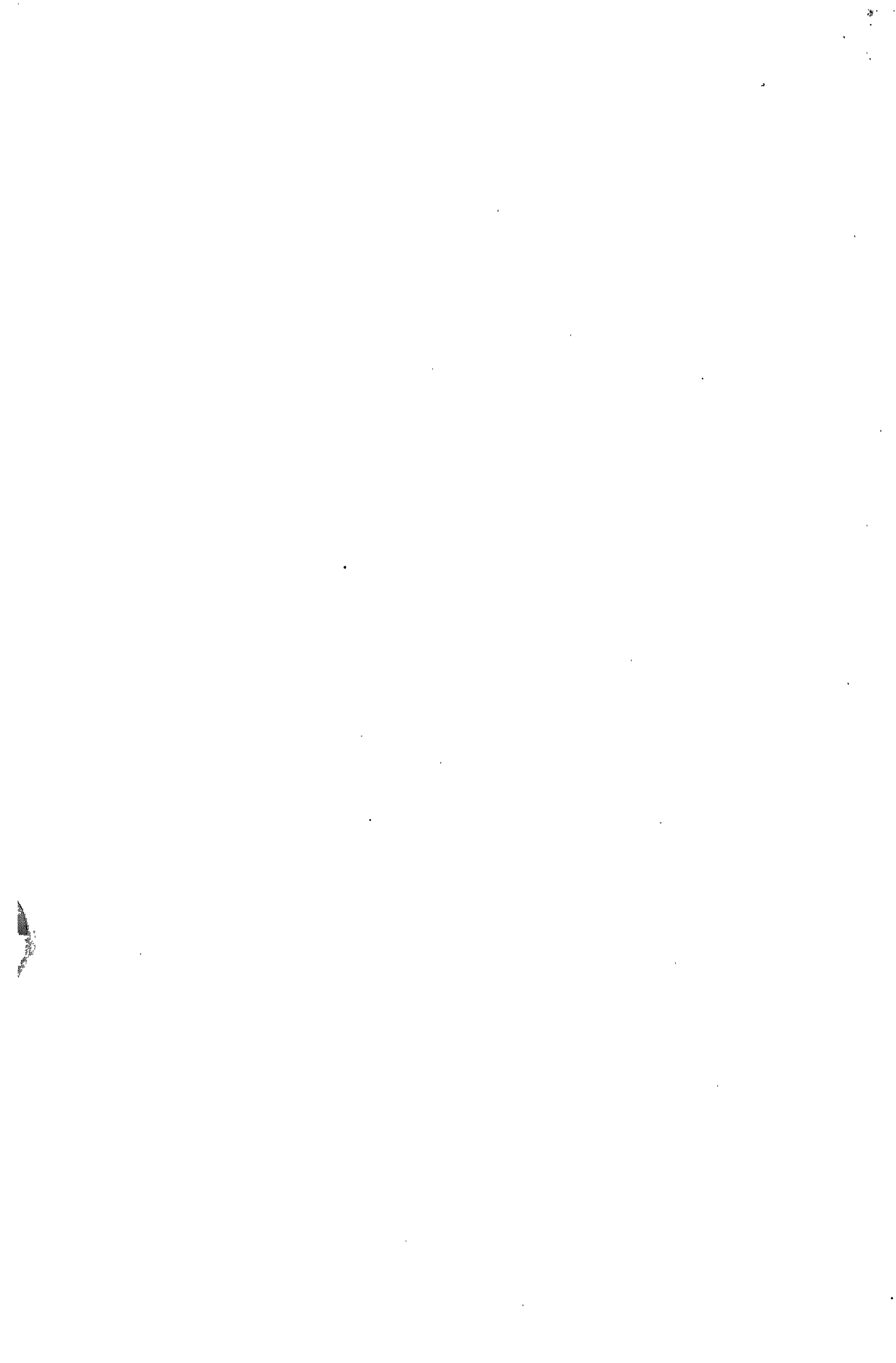


Fig. 126b.



3. Die mikroskopische Messung im Gleichstromfeld.

In neuerer Zeit untersuchte Alty[1]) die Kataphorese von Gasblasen in Wasser. Er arbeitete mit ziemlich großen Gasblasen (zwischen 0,05 und 2,1 mm) und beobachtete die Verschiebung der Blasen in einem Gleichstrom mikroskopisch. Da für die Dispersoidanalyse von Gasblasen dieser Größenordnung andere, einfachere Methoden zur Verfügung stehen, seien hier nur die Ergebnisse Altys graphisch dargestellt. Die Fig. 127 zeigt die Abhängigkeit der kataphoretischen Geschwindigkeit der Blasen von ihrer Größe. Als Abszisse ist die Teilchengröße in Millimeter aufgetragen, als Ordinate das Produkt aus der Geschwindigkeit (Zeit, in der die Blasen 1 mm zurücklegen) und der Spannung (Volt/cm). Da zwischen beiden Faktoren eine lineare Abhängigkeit besteht, ist diese Darstellungsart zulässig. Aus der Kurve ersieht man, daß bei einem Blasendurchmesser von etwa 0,2 mm ein Minimum der kataphoretischen Geschwindigkeit liegt. — Da diese nur von der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers abhängt (Maximum bei $8{,}5 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm) und nicht von der Natur des Gases, erscheint die Methode in einzelnen Fällen wohl zu dispersoidanalytischen Messungen geeignet.

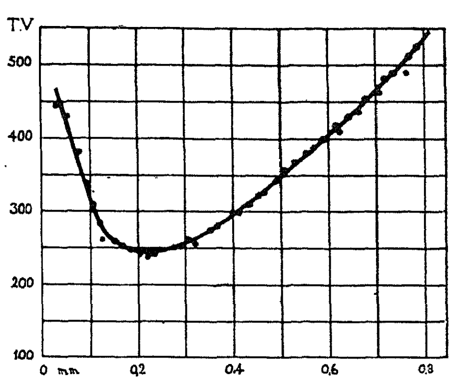


Fig. 127. Die Abhängigkeit der kataphoretischen Geschwindigkeit von Gasblasen von ihrem Dispersitätsgrad (nach Th. Alty).

Ordinare: Produkt aus Geschwindigkeit und Spannung;
Abszisse: Dispersitätsgrad in mm.

§ 24. Die dispersoidanalytische Anwendung der Brownschen Bewegung.

1. Theorie.

Wenn man ein disperses System mit kolloiden Teilchen oder solchen grobdispersen, deren Dispersitätsgrad nahe der Grenze zum kolloiden Gebiet ist, im Ultramikroskop beobachtet, so zeigen sich „eigentümliche Bewegungserscheinungen" (Wo. Ostwald)[2]). Die einzelnen Teilchen der dispersen Phase führen eine „tanzende, hüpfende, springende" Bewegung (Zsigmondy)[3]) aus. Diese Bewegung führt nach ihrem Entdecker, dem Botaniker

[1]) Th. Alty, Proc. Roy. Soc. London **106**, A, 315 (1925).
[2]) Wo. Ostwald, Grundriß d. Koll., 5. Aufl., 231 (Dresden 1919).
[3]) R. Zsigmondy, zit. nach Wo. Ostwald (l. c.).

Brown[1]), den Namen Brownsche Bewegung. Sie kommt zustande durch die Stöße der Moleküle des Mediums gegen die dispersen Teilchen.

Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten über die Theorie der Brownschen Bewegung wurde 1888 von Lehmann[2]) und neuerdings in den Anmerkungen zu den Einsteinschen Arbeiten von Fürth[3]) gegeben. Nach dem jetzigen Stand der Wissenschaft nimmt man an, daß die Brownsche Bewegung durch die Stöße der Moleküle des Mediums gegen die dispersen Teilchen zustande kommt. Sind diese relativ groß, so wird die Bewegung geringer als bei kleinen Teilchen; man pflegt als Analogon anzuführen, daß ein Strohhalm den Wellenbewegungen des Meeres viel genauer folgt als ein Balken. Daß auch sehr grobdisperse Teilchen eine unter Umständen merkliche Brownsche Bewegung zeigen, ergab die interessante Beobachtung von Gerlach und Lehrer[4]), die bemerkten, daß der Lichtpunkt, den ein an einem Quarzfaden aufgehängtes Spiegelchen von 1 mm Durchmesser an einer 1,5 m entfernten Skala entwirft, um mehrere Zentimeter hin und her zittert; Rechnungen ergaben, daß dieses Phänomen auf die Brownsche Bewegung zurückzuführen ist.

Nach den Ableitungen Einsteins[5]) kann man nun die Teilchengröße im absoluten Maße aus der Intensität der Brownschen Bewegung errechnen. Die Intensität der Bewegung der Moleküle, also der „Wärmeinhalt“ eines Mediums, ist gegeben durch die Formel $\frac{RT}{N_0}$, worin R die Gaskonstante ($8{,}32 \cdot 10^7$ in c-g-s-Einheiten), T die absolute Temperatur und N_0 die Avogadrosche Zahl ($6{,}03 \cdot 10^{23}$) ist; der Widerstand des Teilchens ist durch das Stokessche Gesetz gegeben.

Die Formel, nach der die zahlenmäßige Berechnung des Teilchenradius erfolgt, leitet Lorenz[6]) folgendermaßen ab[7]):

„Bezeichnet Δx die Verschiebung eines Teilchens, $\Delta^2 x$ das hierzu gehörige mittlere Verschiebungsquadrat in derselben Richtung und t die Zeit, so ist $\frac{\Delta^2 x}{t}$ der Ausdruck für die Lebhaftigkeit der Molekularbewegung, die in den Verschiebungen zum Ausdruck kommt. Die Theorie ergibt für diese Größe

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = 2\,k\,T\,\omega\,. \tag{1}$$

---

[1]) R. Brown, Philos. Magaz. (1) **4**, 101 (1828); **6**, 161 (1829); **8**, 41 (1830); Ann. d. Phys. (1) **14**, 29 (1828).

[2]) O. Lehmann, Molekularphysik I, 265 (Leipzig 1888).

[3]) R. Fürth, Ostwalds Klassiker d. exakt. Wiss. Nr. 199, 54 (Leipzig 1922), siehe auch Koll.-Zeitschr. **42**, 197 (1927).

[4]) W. Gerlach und E. Lehrer, Naturwissenschaften **15**, 15 (1927).

[5]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **19**, 289 (1906); Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 237 (1908).

[6]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 7 (Leipzig 1922).

[7]) Bezeichnungen geändert (v. Hahn).

Darin ist k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und ω die durch die Kraft 1 erzeugte Geschwindigkeit. Bei Gültigkeit der Gasgesetze ist

$$k = \frac{R}{N_0}, \tag{2}$$

worin R die Gaskonstante und N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol ist. Also wird

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = 2\frac{RT}{N_0}\omega. \tag{3}$$

Dies kann auch geschrieben werden:

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = 2\frac{RT}{N_0}\frac{1}{f}, \tag{4}$$

worin f, der reziproke Wert von ω, der Reibungswiderstand bedeutet. Diese beiden soeben angeführten Formeln sind ganz allgemeingültig, sie hängen in keiner Weise von einer besonderen Annahme über die Art der Bewegung der schwebenden Teilchen in dem umgebenen Medium ab. Setzt man aber voraus, daß diese Bewegung der Formel von Stokes

$$K = 6\pi\eta a U \tag{5}$$

gehorcht, so erhält man für die Lebhaftigkeit der Verschiebungsbewegung den unter diesen besonderen Voraussetzungen gültigen Ausdruck:

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = \frac{RT}{N_0}\frac{1}{3\pi\eta a}. \tag{6}$$

Hierbei ist

$$\frac{U}{K} = \omega = \frac{1}{f} = \frac{1}{6\pi\eta a}. \tag{7}$$

In diesen Gleichungen bedeutet K die Kraft, welche auf ein Teilchen wirkt, U die Beweglichkeit, welche es dadurch erlangt. Der Radius des (kugelförmig gedachten) Teilchens ist a, und η ist der Koeffizient der inneren Reibung des Lösungsmittels."

Löst man die Gleichung (7) nach a auf, so erhält man:

$$a = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{3\pi\eta} \cdot \frac{t}{\Delta^2 x}.$$

Zur zahlenmäßigen Berechnung der Teilchengröße ist also nur die Kenntnis der Viskosität des Mediums und die der Verschiebung Δx eines Teilchens in der Zeit t erforderlich.

Über die Brownsche Bewegung nicht kugelförmiger Teilchen hat Przibram[1]) Untersuchungen angestellt. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Ergebnisse faßt Liesegang folgendermaßen zusammen[2]):

„Für das mittlere Verschiebungsquadrat der Brownschen Bewegung

$$\Delta^2 x = \frac{2\,R\,T}{N_0}\,U t$$

folgt, daß für Teilchen, deren Beweglichkeit U von der Richtung abhängt, auch $\Delta^2 x$ von der Richtung abhängen muß. Dies konnte an langgestreckten Teilchen experimentell nachgewiesen werden. Für langgestreckte Rotationsellipsoide läßt sich die Beweglichkeit hydrodynamisch berechnen[3]), sie ist in der Längsrichtung größer als in der Querrichtung. Zur Beobachtung geeignete Teilchen liefern abgetötete Ketten von Bacillus subtilis in Wasser. Im Kardioidkondensor wird von 30 zu 30 sec ihre Lage beobachtet und mittels eines Zeichenapparates festgehalten. Aus den Aufzeichnungen läßt sich dann leicht das $\Delta^2 x$ in der Längs- und Querrichtung bestimmen. Ersteres ergibt sich stets etwas größer als letzteres, z. B. für eine Kette von $1{,}83 \cdot 10^{-3}$ cm Länge und $0{,}16 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke $\Delta_l x = 0{,}149 \cdot 10^{-3}$ cm, $\Delta_q x = 0{,}121 \cdot 10^{-3}$ cm. Nach Anbringung von Korrekturen wegen erhöhter Reibung durch die Wandnähe[4]) berechnet sich die Loschmidtsche Zahl N_0 im Gesamtmittel aus den Längsverschiebungen zu $4{,}78 \cdot 10^{23}$, aus den Querverschiebungen zu $4{,}44 \cdot 10^{23}$. Die Übereinstimmung der beiden Werte ist hinreichend, die Abweichung vom bekannten Wert $6 \cdot 10^{23}$ erklärlich durch die Mängel der Beobachtungsmethode und die nicht vollkommen realisierten theoretischen Verhältnisse.

„Sehr gut ist an diesen langgestreckten Teilchen die Brownsche Rotationsbewegung (um eine Vertikalachse) zu beobachten. Das oben angeführte Teilchen gab bei 30 sec Intervall einen mittleren Drehungswinkel $\sqrt{\overline{a^2}} = 12{,}7^0$. Aus dem mittleren Quadrat des Drehungswinkels läßt sich nach Einstein wieder N_0 berechnen, falls sich die „Beweglichkeit“ für diesen Fall angeben läßt. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit bzw. des Reibungswiderstandes bei der Drehung von Stäben von ihren Dimensionen wurde an makroskopischen Stäben in zähen Flüssigkeiten experimentell bestimmt und der Wert für die Bakterienketten extrapoliert. So wurde $N_0 = 5{,}57 \cdot 10^{23}$ gefunden. Die Proportionalität der mittleren Verschiebungsquadrate mit dem Zeitintervall ist in allen Beobachtungen gut erfüllt“ (Liesegang).

---

[1]) K. Przibram, Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien IIa, **121**, 2339 (1912); **122**, 1895 (1913); **123**, 1205 (1914).

[2]) R. E. Liesegang, Kolloidchemie, 2. Aufl., 106 (Dresden 1926).

[3]) Siehe auch R. Gans, Ber. d. Akad. d. Wiss. München, S. 191 (1911).

[4]) Im Original Druckfehler: Handnähe.

2. Die Methodik.

Über die Methoden zur quantitativen Messung der Brownschen Bewegung hat Svedberg eine vergleichende Studie veröffentlicht[1]), die der folgenden Darstellung zugrunde gelegt ist. Man kann die Meßmethoden einteilen in solche, die a) die Bewegung mikroskopisch sichtbarer Teilchen in Flüssigkeiten, b) ultramikroskopisch sichtbarer Teilchen in Flüssigkeiten und endlich c) diejenige von Teilchen in Gasen zu messen gestatten.

a) Messung der Brownschen Bewegung mikroskopisch sichtbarer Teilchen in Flüssigkeiten.

Der erste Versuch zu einer quantitativen Untersuchung der Brownschen Bewegung wurde 1900 von Exner[2]) unter Verwendung des Abbéschen Zeichenapparates gemacht, während er etwa 30—60 Sekunden mit einer Nadel auf einer berußten Glasplatte den Bewegungen von in Wasser suspendierten Gummiguttiteilchen folgte.

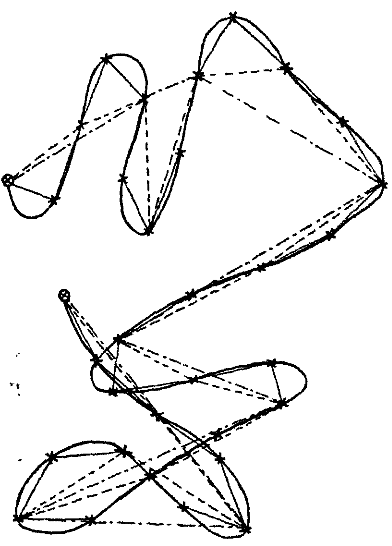


Fig. 128. Die Brownsche Bewegung eines Teilchens (nach The Svedberg).

Die ausgezogene Hilfslinie verbindet jeden der im Abstand v[illegible] Sekunde [illegible] des Teilchen[illegible] gestri-chelte Hilfslinie verbindet jeden 2. Punkt miteinander (entsprechend einer Ablesung jeder 2. Sekunde); die strichpunktierte Hilfslinie verbindet jeden 4. Punkt miteinander (entsprechend einer Ablesung jeder 4. Sekunde).

Die so erhaltenen Kurven wurden auf optischem Wege vergrößert und ihre Längen nun mit Hilfe eines Kurvenmessers ermittelt. Dann reduzierte er unter Bezugnahme auf die Vergrößerung die Länge der Kurven auf ihre wirklichen Dimensionen und dividierte mit der entsprechenden Zeit in Sekunden. Diese Zahlen nennt er die *YG*-Geschwindigkeit der Teilchen. Jeder, der einmal im Mikroskop oder Ultramikroskop die Brownsche Bewegung verfolgt hat, weiß, daß die reelle Bahn des Teilchens kompliziert ist, und daß also die Länge der in einer gewissen Zeit erhaltenen Kurve sowohl von der benutzten Mikroskopvergrößerung und der Reaktionszeit unserer Gesichtsempfindung, als auch von der Geschicklichkeit des Zeichners abhängt. Versucht man z. B. in der von Exner angegebenen Weise die Brownsche Bewegung einer bestimmten Art von Teilchen bei verschiedenen Okularvergrößerungen zu verfolgen, so tritt dieser Umstand in markanter Weise hervor. Die Momentangeschwindigkeit läßt sich auf diesem Wege also nicht finden, wie auch aus den theoretischen

[1]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 7, 1 (1910).
[2]) F. Exner, Ann. d. Phys. (4) 2, 843 (1900).

Überlegungen Einsteins[1]) hervorgeht. Man muß sich daher mit der Ermittlung der — während einer gewissen Zeit infolge der Brownschen Bewegungen erfolgten — Lagenänderung der Teilchen begnügen.

„Es fragt sich nun, ob die Methode von Exner eine solche Messung gestattet. Jahn[2]) hat diese Frage in bejahendem, Perrin[3]) in verneinendem Sinn beantwortet. Um diese Streitigkeit zu lösen, bedienen wir uns der Fig. 128, die schematisch eine mittels der Exnerschen Methode erhaltene Kurve wiedergibt.

„Gesetzt, daß diese Kurve einer Zeit von 32 Sekunden entspricht, so sehen wir, daß die durch Dividieren der ganzen Kurve mit 32 erhaltene Strecke der mittleren Längenänderung des Teilchens während einer Sekunde fast gleichkommt. Dividieren wir die Länge der ganzen Kurve mit 16, so ist die Abweichung schon deutlich, und bei Division mit 8 sind die Lagenänderungen viel kleiner als die zugehörigen Kurvenstücke. Wenn die gezeichnete Kurve wirklich die reelle Bahn des Teilchens wäre, so würde natürlich das durch Division erhaltene mittlere Kurvenstück um so besser der mittleren Lagenänderung des Teilchens entsprechen, je kleiner die Zeit wäre, auf die man sie bezöge. Da dies ja doch nicht der Fall ist, so gibt es hier eine Grenze. Die Zeit, auf die man die mittlere Lagenänderung des Teilchens bezieht, muß so groß gewählt werden, daß die mittleren Lagenänderungen, welche etwas kleineren Zeiten entsprechen, bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht mehr nachgezeichnet werden können.

„Es ist also sehr wohl möglich, durch die ursprüngliche Methode von Exner die mittlere Lagenänderung eines Teilchens zu erhalten, und also auch die durch diese Methode erhaltenen Zahlenwerte zu einer Prüfung der auf molekularkinetischer Grundlage ruhenden Formeln von Einstein und v. Smoluchowski zu verwenden, wie dies von Jahn (l. c.) gemacht wurde. Die von ihm nach der Smoluchowskischen Formel berechneten Lagenänderungen in einer Sekunde stimmen sehr gut mit denen von Exner gefundenen, auf eine Sekunde bezogenen, mittleren Geschwindigkeiten überein. Von der Größe der einzelnen Lagenänderungen bekommt man natürlich durch diese Methode keine Auskunft. Dies ist jedoch, wenn es nur auf die Prüfung der Einstein-Smoluchowskischen Formel ankommt, nicht nötig, weil darin eben nur die mittleren Lagenänderungen figurieren.

„Will man dagegen auch die einzelnen Verrückungen messen oder auch nur von der oben hervorgehobenen Einschränkung betreffs der Größe des Zeitintervalls, auf dem die mittleren Verrückungen zu beziehen sind,

---

[1]) A. Einstein, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 41 (1907); vgl. auch J. Perrin, Ann. de Chim. et de Phys. (8) **18**, 29 (1909); deutsch in Koll. Beih. **1** (1910).

[2]) St. Jahn, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 235 (1909).

[3]) J. Perrin, Ann. d. Chim. et de Phys. (8) **18**, 72 (1909).

mit welcher die ursprüngliche Exnersche Methode behaftet ist, frei werden, so muß die Lage der Teilchen in bestimmten Zeitintervallen registriert werden (Svedberg)."

Seddig[1]) und etwas später Henri[2]) und Chaudesaigues[3]) haben derartige Versuche angestellt.

„Seddig photographierte unter Verwendung einer automatischen Verschlußvorrichtung die Teilchen einer Zinnobersuspension in der Art, daß er auf ein und derselben Platte zwei ganz kurze Aufnahmen machte, welche durch die Zeit von 0,1 Sekunden voneinander getrennt waren. Durch Ausmessen der vergrößerten Platten erhielt er dann die Verschiebungen der Teilchen während 0,1 Sekunde.

„Henri benutzte eine kinematographische Einrichtung und machte Reihen mit Aufnahmen, die $^1/_{20}$ Sekunde voneinander ablagen.

„Chaudesaigues endlich beobachtete die Bewegung der Teilchen direkt im Mikroskop, wie es Exner gemacht hatte, und markierte unter Verwendung eines Zeichenapparates die Lage eines Teilchens bei bestimmten Zeitpunkten.

„Schließlich sei erwähnt, daß Perrin[4]) durch Beobachtungen an kleinen Einschlüssen und Unvollkommenheiten in Mastixkügelchen nach derselben Methode die von der molekularkinetischen Theorie geforderte Größe der Rotationsbewegung solcher Kügelchen bestätigen konnte" (Svedberg).

b) Messung der Brownschen Bewegung ultramikroskopisch sichtbarer Teilchen in Flüssigkeiten.

„Die ersten quantitativen Untersuchungen über die Brownsche Bewegung im Ultramikroskop wurden von Svedberg[5]) angestellt, der sich eines Spalt-Ultramikroskopes bediente; man läßt die Flüssigkeit, in der die Teilchen suspendiert sind, mit konstanter und bekannter Geschwindigkeit durch die Küvette strömen. Da infolge der gewählten Versuchsbedingungen[6]) jedes Kolloidteilchen nur während einer Zeit von $^3/_{20}$—$^4/_{20}$ Sekunden gesehen wird, so sieht man infolge der Dauerhaftigkeit der Lichteindrücke auf die Netzhaut des Auges das Gesichtsfeld von unzähligen Lichtkurven durchsetzt, die eine zickzack- oder wellenähnliche Form besitzen. Mit Hilfe einer Okularskala wurde der mittlere Abstand

---

[1]) M. Seddig, Marburger Sitzungsber. Nov. 1907; Physik-Zeitschr. **9**, 465 (1908).

[2]) V. Henri, Compt. rend. **146**, 1024 (1908); **147**, 62 (1908).

[3]) Chaudesaigues, Compt. rend. **147**, 1044 (1908). Das Verfahren von Chaudesaigues ist 1909 auch von J. Perrin gemeinsam mit Dabrowski (Compt. rend. **149**, 477 [1909]) verwandt worden.

[4]) J. Perrin, Compt. rend. **149**, 549 (1909).

[5]) The Svedberg, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 853, 909 (1906); Nova Acta Reg. Soc. Upsaliensis (4) **2**, Nr. 1 (1907).

[6]) Nähere Angaben darüber finden sich in der Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 571 (1910).

der „Wellengipfel" und der dazu gehörigen mittleren Elongation in diesen Kurven bestimmt. Da die Translationsgeschwindigkeit bekannt war, so erhält man daraus die während einer gewissen Zeit erfolgte mittlere Verschiebung der Teilchen senkrecht zur Achse dieser Translationsgeschwindigkeit" (Svedberg).

Mit Hilfe von photographischen und speziell kinematographischen Apparaten läßt sich die Brownsche Bewegung auch im Ultramikroskop

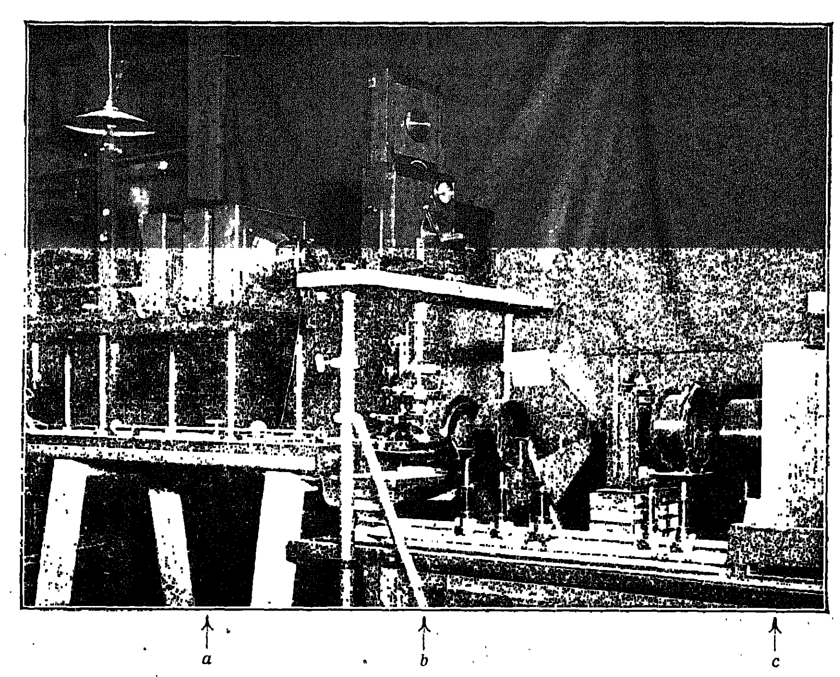


Fig. 129. Die Apparatur zur kinematographischen Aufnahme der Brownschen Bewegung (nach V. Henri).

a = Aufnahmeapparat; *b* = Spaltultramikroskop; *c* = Bogenlampe.

natürlich sehr genau verfolgen. Verfahren dieser Art sind von Seddig[1]), Henri[2]), Siedentopf[3]), Svedberg[4]) u. a. beschrieben worden; Wo. Ostwald[5]) hat die Methoden folgendermaßen vergleichend beschrieben: „Seddig, Henri, Chaudesaigues usw. stellten die Lagerung der Teil-

[1]) M. Seddig, Sitzungsber. Marburger Ges. Nov. 1907; Physik-Zeitschr. **9**, 465 (1908); Habilit.-Schr. (Frankfurt a. M. 1909); zit. n. Wo. Ostwald, Grundriß, 5. Aufl., 240 (Dresden 1919).

[2]) V. Henri, Compt. rend. **147**, 62 (1908); Le Caoutchouc **1908**, 2405.

[3]) H. Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **26**, 107 (1909).

[4]) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **7**, 1 (1910).

[5]) Wo. Ostwald, Grundriß d. Koll., 5. Aufl., 241 (Dresden 1919).

chen dadurch fest, daß sie ein Präparat hintereinander mehrmals photographierten, Seddig z. B. zweimal nach je $^1/_{10}$ Sekunde, Henri mit einem Apparat für kinematographische Aufnahmen sogar nach $^1/_{20}$ Sekunde vielemal auf einer entsprechenden Filmrolle. Die hochinteressante Apparatur des letzteren ist in Fig. 129 wiedergegeben worden. Man sieht links die Kamera für kinematographische Aufnahmen, in der Mitte das Ultramikroskop und rechts den Beleuchtungsapparat (Bogenlampe usw.). Durch Ausmessen der Platten und Eintragen der gefundenen Lageveränderungen der Teilchen in ein Koordinatennetz läßt sich, da das Zeitintervall sehr genau bekannt ist, auch die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen mit großer Annäherung feststellen.“ Siedentopf photographiert die Bewegung durch eine fallende photographische Platte und erhält damit, wie Fig. 130 zeigt, bei ca. 20 $\mu\mu$ großen Silberteilchen sehr schöne, deutlich ausgezogene Kurven, die in völlig analoger Weise, wie das zuerst von Svedberg angegebene Strömungsverfahren zur Ausmessung der Bewegung, benützt werden können. Sodann hat Svedberg noch ein neueres photographisches Verfahren angegeben, bei dem ebenfalls die Lageveränderungen als Punkte auf einem sich drehenden Film abgebildet werden; Einzelheiten müssen in der zitierten Arbeit eingesehen werden. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Chaudesaigues[1]) und nach ihm Perrin in seiner großen zitierten Arbeit die Geschwindigkeit dadurch bestimmten, daß sie ebenfalls die Lageveränderung der Teilchen mittels eines Zeichenapparates in bestimmten Zeitintervallen markierten.

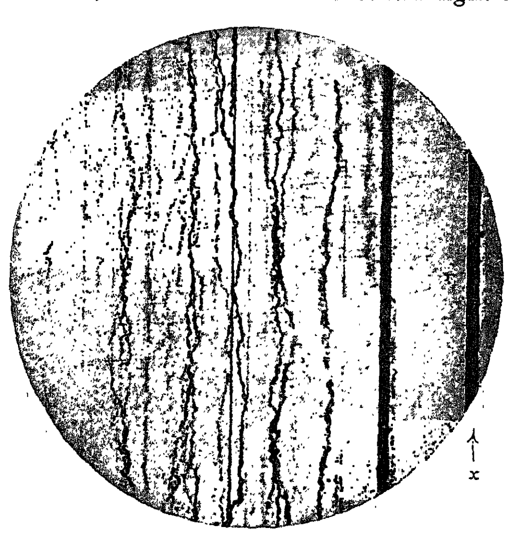


Fig. 130. Die Photographie der Brownschen Bewegung mit fallender Platte (nach H. Siedentopf).

Die Leiter bei x ist die Zeitmarke; Sprossenabstand = $^1/_{50}$ Sekunde (durch Wechselstrom beleuchteter Spalt).

„Mittels der genannten Methoden kann nun die wichtigste Eigenschaft der Brownschen Bewegung, ihre Geschwindigkeit, näher bestimmt und der Einfluß verschiedener Außenbedingungen näher charakterisiert werden“ (Ostwald).

---

[1]) P. Chaudesaigues, Compt. rend. **147**, 1044 (1908).

c) Messung der Brownschen Bewegung in Gasen.

Die Versuche über die Brownsche Bewegung in Gasen haben in methodischer Hinsicht nichts besonders Interessantes ergeben. Ehrenhaft[1]) bestimmte direkt mit Hilfe eines Okularnetzmikrometers im Ultramikroskop die Verrückungen von Rauch- und Silberteilchen während gewisser Zeiten. De Broglie[2]) photographierte die Bewegungen von auf Rauchteilchen ausgefällten Wassertropfen in einem strömenden Gase während einer gewissen Zeit (3—4 Sekunden). Die mittlere Verschiebung der Teilchen in der Strömungsrichtung nahm er als Mittelwert für die Strömungsgeschwindigkeit an und konnte also durch Subtrahieren dieser Geschwindigkeit von den einzelnen Verschiebungen der Teilchen die durch die Brownsche Bewegung in der Richtung der Strömung erfolgten einzelnen Lageänderungen ermitteln.

Ein interessantes Beispiel, wie groß etwa die „Verschiebung" l von Teilchen verschiedener Größe ist, errechnete Henri[3]).

Für	$a = 100\,\mu\mu$ und $t = 4$ sec		$l^2 = 14{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm	oder $l = 3{,}8\,\mu$
	$a = 10\,\mu\mu$ und $t = 4$ sec	erhält man	$l^2 = 148 \cdot 10^{-8}$ cm	oder $l = 12\,\mu$
	$a = 1\,\mu\mu$ und $t = 4$ sec		$l^2 = 1480$[4]) $\cdot 10^{-8}$ cm	oder $l = 38{,}5\,\mu$

Für Goldteilchen gibt Zsigmondy[5]) folgende Werte an: „Teilchen von $10\,\mu\mu$ Durchmesser legten in $^1/_6$ bis $^1/_8$ Sekunde einen Weg von über $10\,\mu$ zurück, größere Teilchen von $35\,\mu\mu$ in etwas längerer Zeit nur 1—$7\,\mu$."

§ 25. Die dispersoidanalytische Messung des Perrinschen Sedimentationsgleichgewichts.

1. Die Theorie.

Aus den Ausführungen in den vorhergehenden Paragraphen folgt, daß auf Teilchen mit einem Radius von der Größenordnung $0{,}1\,\mu$ zwei Kräfte einwirken, nämlich die Gravitation und die zur Brownschen Bewegung führenden Molekülstöße. In den §§ 19—23 wurde der Einfluß der erstgenannten Kraft dargelegt, in § 24 der der zweitgenannten. Das Anwendungsgebiet der dispersoidanalytischen Methoden, die auf der Sedimentation basieren, ist das grobdisperse System; das der Messung der Brownschen Bewegung zugängige das kolloide System. Offensichtlich müssen nun auf die Systeme, die an der Grenze zwischen beiden Gebieten stehen, beide Kräfte einwirken. Perrin[6]) hat nun untersucht, in welcher Weise sich die Konkurrenz der beiden einwirkenden Kräfte bemerkbar

---

[1]) P. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **116**, 1139 (1907).
[2]) De Broglie, Compt. rend. **148**, 1163, 1315 (1909).
[3]) V. Henri, Trans. Faraday Soc. **9**, 49 (1913); Koll.-Zeitschr. **12**, 248 (1913).
[4]) Im Original anscheinend infolge Druckfehler: $1{,}480 \cdot 10^{-8}$.
[5]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, **106** (Jena 1905); zit. nach R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Das kolloide Gold, **107** (Leipzig 1925).
[6]) J. Perrin, Ann. de Chim. et de Phys. (8) **18** (1909); Koll. Beih. **1**, 221 (1909).

macht. Es ist a priori zu erwarten, daß sich diese Überlegungen dispersoidanalytisch verwenden lassen werden, denn je größer die Teilchen sind, desto stärker wird der Einfluß der Gravitation, je feiner, desto stärker der der Brownschen Bewegung sein. Der Unterschied zwischen beiden einwirkenden Kräften ist der, daß die Gravitation eine in einer bestimmten Richtung wirkende konstante Kraft ist, während die Molekülstöße in allen denkbaren Ebenen auf die Teilchen einen Impuls ausüben können.

Perrin zeigte nun, daß aus dem Stokesschen Gesetz hervorgeht, daß ein Teilchen, welches in einer Flüssigkeit von der Brownschen Bewegung getrieben wird, eine Bewegungskomponente erhält, die in Richtung der konstanten Kraft liegt; diese Komponente wächst mit der Zeit und läßt sich im Mittel durch die Formel $\frac{F t}{6 \pi \eta a}$ ausdrücken, in welcher F die Kraft, t die Zeit, η die Viskosität der Flüssigkeit und a der Radius des Teilchens ist. Außerdem wirkt auf das Teilchen die Brownsche Bewegung, für deren Intensität Δx (Verschiebung) nach S. 351 die Formel gilt:

$$\frac{\Delta^2 x}{t} = \frac{R T}{N_0} \frac{1}{3 \pi \eta a},$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, N_0 die Dalton-Avogadrosche Zahl bedeutet.

Wie nun Einstein[1]) und Perrin (l. c.) zeigten, ist für die Teilchenverteilung eines bis zum Gleichgewicht sedimentierten, isodispersen Soles folgende Gleichung gültig:

$$\frac{R T}{N_0} \log \frac{n_0}{n} = \varphi (D - D_{fl}) g h, \tag{1}$$

worin n_0 die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit in der Grundschicht, n die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit bei der Höhe h, φ das Volumen eines Teilchens, $D - D_{fl}$ die Differenz der Dichte der dispersen Phase und des Dispersionsmittels und g die Gravitation bedeutet.

Aus φ, dem Volumen eines Teilchens, folgt der Radius $a = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{\varphi}{\pi}}$.

Wie im folgenden zu zeigen ist, ist experimentell bestimmbar n_0, n, h; somit läßt sich nach dieser Methode auch die Teilchengröße errechnen. Für die Größe $\left(\frac{1}{h} \cdot \log \frac{n_0}{n}\right)$, welche alle bestimmbaren Größen enthält, sei die Bezeichnung y eingeführt.

Hierdurch vereinfacht sich die Formel (1) folgendermaßen:

$$\frac{R T}{N_0} \cdot y = \varphi (D - D_{fl}) g. \tag{2}$$

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 371 (1906).

Aus der Gleichung folgt, „daß bei algebraischer Abnahme der Schichthöhe die Konzentration der dispersen Phase in geometrischer Progression zunimmt[1]). In Zeichen lautet dies Gesetz $2{,}303 \log \frac{n_0}{n} = g \cdot h$"; der Faktor 2,303 dient der Umwandlung der dekadischen Logarithmen in die natürlichen. Tatsächlich stimmen nun die gemessenen mit den berechneten Zahlen sehr gut überein; Mecklenburg[2]) stellt die Werte einer Perrinschen Meßreihe den theoretisch gefolgerten Zahlen folgendermaßen gegenüber:

Tabelle 68.

Die Übereinstimmung der Perrinschen Meßwerte mit den nach Einstein berechneten Zahlen (nach W. Mecklenburg).

	0-Ebene	1. Ebene	2. Ebene	3. Ebene	4. Ebene
Gemessen:	100	116	146	170	200
Berechnet:	$100\,(1{,}19)^0$ =100	$100\,(1{,}19)^1$ 119	$100\,(1{,}19)^2$ 142	$100\,(1{,}19)^3$ 169	$100\,(1{,}19)^4$ 201

Charakteristisch für die Teilchengröße ist in diesem Falle die Zahl 1,19.

Es ist also nur erforderlich, die Teilgrößen, die im Ausdruck y enthalten sind, zu bestimmen, um in der Lage zu sein, den mittleren Dispersitätsgrad berechnen zu können. Hervorzuheben ist, daß im Gegensatz zu der Gleichung der Sedimentation oder der Brownschen Bewegung in dieser Formel die Viskosität η nicht enthalten ist. Wie auf S. 273 erwähnt, ist die Viskosität einer Flüssigkeit in besonderem Ausmaße abhängig von der Temperatur; wenn nun auch in der Formel (2) die absolute Temperatur als Faktor auftritt, so ist doch keine so genaue Temperaturmessung erforderlich, wie sie jede Methode verlangt, zu deren Auswertung die Viskosität einer Flüssigkeit in Rechnung zu stellen ist.

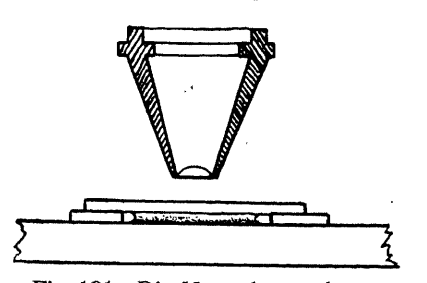


Fig. 131. Die Versuchsanordnung J. Perrins zur Messung des Sedimentationsgleichgewichtes.
Erklärung im Text.

2. Die Meßmethoden.

Die Apparatur, mit der Perrin (l. c.) seine Messungen anstellte, ist denkbar einfach. Wie Fig. 131 zeigt, stellt man ein relativ dickes mikroskopisches Präparat her, dessen Höhe H etwa 100 μ betragen soll. Die Suspension soll möglichst luftdicht abgeschlossen sein, denn da es sich

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, 5. Aufl., 252 (Dresden 1919).
[2]) W. Mecklenburg, Naturwiss. Wochenschr. (N. F.) 9, 38 (1910).

um die Messung eines Gleichgewichtes handelt, muß man längere Zeit (oft mehrere Tage) warten, bis die endgültige Einstellung erfolgt ist, zumal da die eine Komponente, die Gravitation, nur ein langsames Absinken der zu messenden sehr feinen Teilchen bewirkt. Wenn die erforderliche Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verstrichen ist (über deren Länge man sich in einem Vorversuch orientiert), wird die Teilchenanzahl n_0 in der Grundschicht bestimmt. Um den möglichen Einfluß der Wandnähe zu vermeiden, hat Perrin als Grundschicht eine etwa 5 μ über dem Boden der Küvette (also der oberen Fläche des Objektträgers) liegende Flüssigkeitsschicht gewählt. Der Abstand zwischen je zwei, einander unmittelbar folgenden Ebenen betrug in den Perrinschen Versuchen meist 25 μ, und dieser Abstand wird stets bei Teilchen von etwa 0,2—0,05 μ vorteilhaft sein. Falls die Teilchen größer werden, muß man die Schichthöhendifferenz, die an der Mikrometerschraube des Mikroskops abgelesen wird[1]), herabsetzen. Die oberste Schicht soll nicht höher als 5 μ unter der oberen Fläche der Küvette (der unteren Deckglasfläche) liegen, da auch hier mit einem Einfluß der Wandnähe evtl. zu rechnen ist. Man zählt nun die in einer Schichthöhe befindlichen Teilchen, nach Perrin, durch eine Blende hindurch aus, die so beschaffen ist, daß man stets nur wenige Teilchen — etwa 5—6 — gleichzeitig sieht. Perrin hat in manchen Fällen mehrere Tausend Ablesungen gemacht; dies ist für dispersoidanalytische Zwecke kaum erforderlich. Vielmehr eignet sich hierfür ein photographisches Verfahren. Fig. 132 zeigt drei Aufnahmen der Gleichgewichtsverteilung in einer Mastixemulsion, deren Teilchenradius 0,05 μ war; die einzelnen Schichten sind je 12 μ voneinander entfernt. Fig. 133 stellt 4 Niveaux dar, die je 10 μ Abstand voneinander haben; die disperse Phase ist eine Gummigutti-Emulsion mit Teilchen von 0,03 μ Radius. Vergleicht man Fig. 132 und 133, so sieht man in letzterer den viel flacheren Abfall der Konzentration, nach oben zu, bei relativ geringem Größenunterschied.

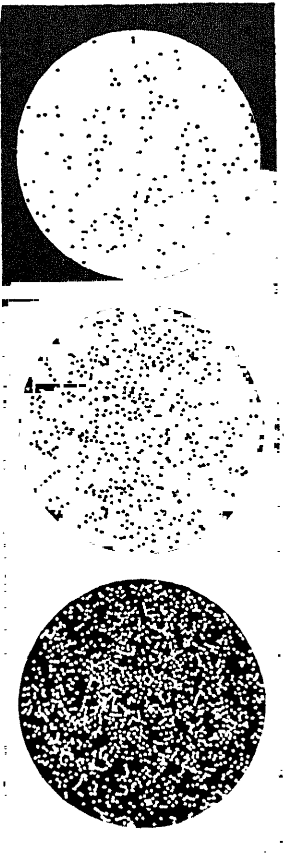


Fig. 132.
Die Gleichgewichtsverteilung von 50 $\mu\mu$ großen Mastixteilchen in 3 Ebenen des mikroskopischen Präparates (nach J. Perrin).
Abstand der Ebenen je 12 μ.

---

[1]) Über die Genauigkeit der Bewegung der Mikrometerschraube siehe S. 66.

Während Perrin die oft sehr lang dauernde Einstellung des Gleichgewichtes „von oben her" anwendet, verfährt Westgren umgekehrt[1]): In eine mit Pizein gekittete Küvette, wie sie S. 281 beschrieben ist, wurden die zu untersuchenden Systeme eingeschlossen. Bei der ersten mikroskopischen Beobachtung dieser Präparate wurde festgestellt, daß die Teilchen an den Wänden der Kammer anhafteten. Dieser Übelstand wurde aber durch Verdünnung des Soles mit sehr reinem Wasser bis auf $^1/_{10}$ gänzlich beseitigt.

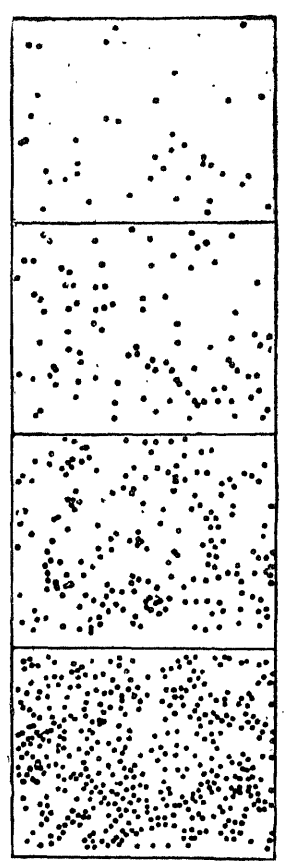


Fig. 133. Die Gleichgewichtsverteilung von 30 $\mu\mu$ großen Gummiguttiteilchen in 4 Ebenen des mikroskopischen Präparates (nach J. Perrin). Abstand der Ebenen je 10 μ.

Das Präparat wurde auf dem Tisch eines horizontal umgelegten Mikroskops mit der mit Vaseline verschlossenen Öffnung nach oben befestigt. Zur Untersuchung wurde ein Leitzsches Mikroskop (Objektiv Zeiss-F, Okular Huygens 4-Zeiss und Paraboloidkondensor) benutzt.

Die Teilchen sanken in den höher dispersen Solen sehr langsam, und die Präparate wurden daher, um das Eintreten des Gleichgewichtes zu beschleunigen, zentrifugiert. Bei darauffolgender mikroskopischer Beobachtung derselben waren in der Flüssigkeit keine freien Teilchen zu sehen, der Pizeinboden leuchtete aber infolge der zusammengepreßten Teilchen stark. Nach einigen Minuten fingen diese an, sich frei zu machen, verbreiteten sich allmählich in der Flüssigkeit und waren nach einigen Stunden bis zu einer Höhe von 0,1—1,0 mm, je nach ihrer Größe, emporgestiegen.

Nach einigen Tagen wurde die Teilchenverteilung festgestellt. Daß das Gleichgewicht dann erreicht war, ergab eine Bestimmung nach 7tägigem Stehenlassen des Präparates, die dasselbe Ergebnis zeitigte. Für Goldsole von geringerem Dispersitätsgrad wurden auch identische Verteilungen teils durch Sedimentieren, also „von oben", teils durch Zentrifugieren und nachheriges Emporsteigen der Teilchen, also „von unten", erhalten. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Objekttisches des horizontal umgelegten Mikroskops wurde der Höhenunterschied h der auf die Teilchenkonzentration hin untersuchten Horizontalschichten bestimmt. Die Konzen-

[1]) A. Westgren, Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 63 (1915).

trationsbestimmungen wurden immer im gleichen Abstand von der Glaswand, meistens in der Mitte des Präparates vorgenommen. Die Dicke der Küvette betrug 10—50 μ.

Bei Bestimmung der Teilchenverteilung wurden für die verschiedenen Konzentrationen passende Okularblenden benutzt, durch welche durchschnittlich 2 Teilchen (bei Perrin [s. o.] 5—6) gleichzeitig im Sehfeld beobachtet werden konnten. Die Durchmesser der kreisförmigen Blenden wurden mit einer Okularskala sorgfältig gemessen. Die wechselnde Größe der Blenden bewirkt einen Fehler in den Ergebnissen, der indessen unbedeutend ist und im ungünstigen Fall kaum 0,5 % beträgt.

Die Versuche wurden unter Verwendung von Bogenlichtbeleuchtung ausgeführt. Um eine Erwärmung des Präparates durch die Beleuchtung zu verhindern, wurden die Wärmestrahlen in einer dicken Wasserschicht absorbiert.

Zwischen der Bogenlampe und dem Mikroskop war eine Metallscheibe eingeschaltet, die mittels eines Elektromotors in Rotation gehalten wurde und mit vier sektoriellen Ausschnitten versehen war. Durch diese Anordnung wurde eine regelmäßig intermittierte Beleuchtung des Präparates erzielt. Jedesmal, wenn Licht in das Mikroskop einfiel, wurde die Zahl der im Sehfeld beobachteten Teilchen notiert. Für jede Schicht wurden etwa 200 solcher Beobachtungen gemacht, und durch ihren Mittelwert wurde die Teilchenkonzentration derselben bestimmt. Diese Versuchsanordnung bewirkt wegen des dauernden Helligkeitswechsels eine sehr starke Anstrengung des Auges des Beobachters; es erscheint viel zweckmäßiger, jedesmal beim Schlag eines Metronomes oder Sekundenpendels bei gleichmäßig hellem Gesichtsfeld, an das sich das Auge gewöhnt hat, die Auszählung vorzunehmen.

Über andere Versuchsanordnungen, z. B. die von Wo. Ostwald[1]), siehe S. 316.

3. Anwendungsbeispiele.

Einige Zahlenbeispiele mögen die Anwendungsmöglichkeiten der Methode erläutern: Perrin (l. c.) hat im wesentlichen mit Emulsionen von Gummigutti und Mastix gearbeitet. Die Versuche mit Gummigutti sind dispersoidanalytisch nicht durchaus miteinander vergleichbar, da die einzelnen Präparate mit Material verschiedenen Reinheitsgrades hergestellt sind. In Tabelle 67 sind die Werte dargestellt (S. 364).

Westgren (l. c.) untersuchte ein Selensol und vier Goldsole; die Messungen einiger seiner Versuchsreihen sind in Tabelle 68 und 69 wiedergegeben (S. 364).

Wie oben erwähnt, ist die Größe y für den Dispersitätsgrad charakteristisch. Aus den Messungsergebnissen Westgrens folgen für die Goldsole Werte, die in Tabelle 72 und Fig. 134 graphisch dargestellt sind (S. 365).

---

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie, 5. Aufl., 252, Anm. (Dresden 1919).

Tabelle 69.

Dispersoidanalyse **emulsoider** Teilchen mittels Messung des Sedimentationsgleichgewichtes (nach J. Perrin).

Gummigutti-Emulsionen									Mastix-Emulsionen		
a = 0,07 µ			a = 0,106 µ			a = 0,145 µ			a = 0,52 µ		
Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Konz. ber.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Konz. ber.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Konz. ber.	Nit.-höhe µ	Konz. beob.	Konz. ber.
100	100	100	90	12	11,1	30	10	9,4	18	305	280
75	116	119	60	22,6	23	20	22	21	12	530	528
50	146	142	30	47	48	10	43	45	6	940	995
25	170	169	0	100	100	0	100	100	0	1880	1880
0	200	201									

Tabelle 70.

Dispersoidanalyse **suspensoider** Selenteilchen mittels Messung des Sedimentationsgleichgewichtes (nach A. Westgren).

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Niv.-Höhe µ	Konz. beob.	Niv.-Höhe µ	Konz. beob.
350	73	350	85
300	102	300	108
250	134	250	161
200	186	200	204
150	243	150	324
100	358	100	424
50	503	50	576
0	696	0	746

Tabelle 71.

Dispersoidanalyse **suspensoider** Goldteilchen mittels Messung des Sedimentationsgleichgewichtes (nach A. Westgren).

a = 0,033 µ				a = 0,040 µ				a = 0,047 µ				a = 0,066 µ			
1. Vers.-R.		2. Vers.-R.		1. Vers.-R.		2. Vers.-R.		1. Vers.-R.		2. Vers.-R.		1. Vers.-R.		2. Vers.-R.	
Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.	Niv.-höhe µ	Konz. beob.
350	58	400	48	225	34	225	51	140	35	160	34	70	22	70	28
300	92	350	71	200	45	200	77	120	59	140	50	60	33	60	49
250	114	300	104	175	57	175	114	100	81	120	83	50	60	50	79
200	156	270	152	150	84	150	133	80	135	100	100	40	102	40	138
150	209	200	193	125	129	125	166	60	212	80	165	30	162	30	220
100	337	150	306	100	180	100	236	40	279	60	260	20	300	20	391
50	437	100	386	75	290	75	315	20	441	40	382	10	537	10	791
0	599	50	506	50	588	50	468	0	684	20	572	0	976	0	283
		0	727	25	491	25	580			0	700				
				0	665	0	742								

Tabelle 72.

Die Abhängigkeit von y vom Dispersitätsgrad (nach Westgren).

Goldsol	Teilchenradius	y
I	= 0,0327 μ	= 65,6
II	0,0400 μ	123,0
III	0,0425 μ	205,7
IV	0,0665 μ	557,3

Aus der graphischen Darstellung ergibt sich, daß die Werte nicht auf einer einfachen Kurve gelegen sind; es ist aus diesen Zahlen Westgrens nicht zu ersehen, ob sie auf einer geraden Linie oder auf einer Kurve liegen sollen. Wenn genauere Messungen in einzelnen Fällen besser zueinander

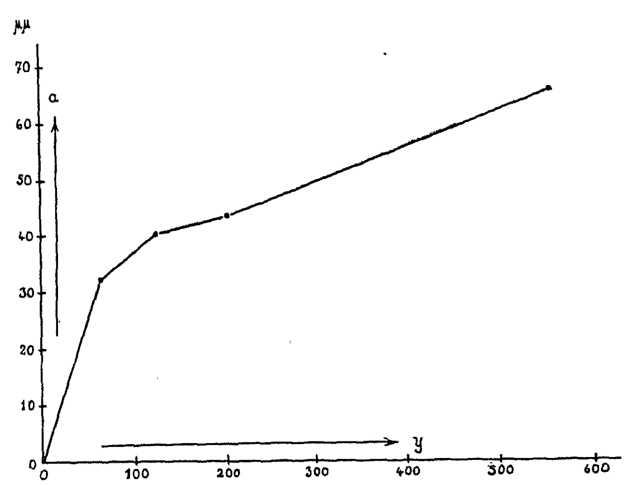


Fig. 134. Die Abhängigkeit von y vom Dispersitätsgrad (nach A. Westgren).

Ordinate: Dispersitätsgrad in $\mu\mu$;
Abszisse: $y = \left(\frac{1}{h} \cdot \log \frac{n_0}{n}\right)$ (siehe S. 359).

passende Werte ergeben würden, könnte man daran denken, ähnliche Kurven, wie die in Fig. 134 wiedergegebene, als Eichkurven für bestimmte disperse Systeme anzusehen. In diesem Falle wäre die Dispersoidanalyse mit Hilfe der Perrinschen Methode eine sehr empfehlenswerte Meßart.

Dividiert man den Wert für y durch den Umrechnungsfaktor 2,303, so erhält man p, das relative Gewicht der Teilchen, aus dem man mit Hilfe des spezifischen Gewichts die Teilchengröße leicht errechnen kann.

Fünftes Kapitel.

Die dispersoidanalytische Messung der Oberfläche der Mizellen.

§ 26. Gesamtoberfläche und Dispersitätsgrad.

1. Die Berechnung des Dispersitätsgrades aus der Oberflächenenergie.

Einer der Grundsätze der chemischen Statik inhomogener Systeme ist der allgemeine Satz über den Einfluß des Massenverhältnisses der reagierenden Stoffe, dessen Inhalt Nernst[1]) folgendermaßen ableitet:

„Die Kräfte, unter deren Einfluß der fortwährende Austausch der Moleküle zwischen zwei verschiedenen Phasen stattfindet, besitzen nun wie alle Molekularkräfte nur eine äußerst kleine Wirkungssphäre und sinken bei meßbaren Entfernungen schnell auf Null herab; es wird also jener Austausch nur infolge der Kräfte, die von den in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen befindlichen Molekülen ausgeübt werden, stattfinden, und er wird gänzlich davon unabhängig sein, ob die Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche groß ist oder nicht; er kann aus dem gleichen Grunde ferner weder durch die Form noch durch die Ausdehnung der Trennungsfläche beeinflußt werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß der Gleichgewichtszustand von dem Massenverhältnis der einzelnen Phasen unabhängig ist.“ Wie Nernst weiter darlegt, gilt dieser Satz nur dann, wenn keine so großen Krümmungen vorliegen, daß die Kapillarkräfte merklich zur Geltung kommen könnten.

„Lassen wir nämlich in einem beliebigen heterogenen System etwa ein Mol einer Phase durch Druckänderung verschwinden, so wird dabei vom System eine gewisse Arbeit A_0 geleistet werden können. Denken wir uns aber diese Gewichtsmenge zuerst in n gleiche, räumlich gesonderte Teile zerlegt, wozu es der Zufuhr der Arbeit A_n bedürfen möge, und hierauf erst zum Verschwinden gebracht, so muß offenbar die Beziehung

$$A_0 = A' - A_n$$

bestehen, worin A' die Arbeit bedeutet, die beim Verschwinden eines Mols der in n Teile zerlegten Phase geleistet wird.

„Solange die Zerteilung nicht sehr weit getrieben wird, bleibt A_n verschwindend klein, und damit behält auch der eingangs erwähnte Satz seine Gültigkeit; sobald aber die Zerteilungsarbeit merkliche Beträge annimmt, wird A' von A_0 verschieden werden und damit auch die aktive Masse der Phase sich ändern; für den veränderten Gleichgewichtszustand gilt einfach

$$A_0 = RT \ln K = RT \ln K' - A_n,$$

[1]) W. Nernst, Theor. Chem., 10. Aufl., 544 (Stuttgart 1921).

wenn K' die neue Gleichgewichtskonstante bedeutet; letztere wird berechenbar, wenn A_n bekannt ist.

„Bei Flüssigkeiten läßt sich A_n sehr einfach aus der Oberflächenspannung berechnen; es folgt so

$$A_n = RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma}{as} M .$$

„Es bedeutet die linke Seite der Gleichung die durch isotherme Destillation zu gewinnende Arbeit bei der Vereinigung einer Anzahl Tröpfchen vom Radius a zu einem einzigen Tropfen, der einem Mol entsprechen soll; p_0 ist die Dampfspannung des letzteren, die mit der normalen Dampfspannung praktisch identisch ist, p ist die Dampfspannung der einzelnen (gleich großen) Tröpfchen. Auf der rechten Seite steht die bei der gleichen Vereinigung zu gewinnende Oberflächenarbeit der Kapillarkräfte (M Molekulargewicht, s spezifisches Gewicht, $\frac{M}{s}$ somit Molekularvolumen). Diese Formel wurde schon 1870 von Lord Kelvin gefunden[1])" (Nernst)[2]).

Wie aus der letzten Formel hervorgeht, müßte eine Dispersoidanalyse möglich sein, wenn man die Zerkleinerungsarbeit A_n kennen würde. Dies ist nun bei den festen Körpern meist nicht der Fall. Wenn man jedoch ihre Oberflächenenergie aus einem anderen gut meßbaren physikalischen Vorgang ermitteln kann, läßt sich ebenfalls die obige Formel verwenden.

Von den verschiedenen Methoden, die zur Messung der Oberflächenenergie führen können, ist vor allem die Bestimmung der molekulardispersen Löslichkeit in einfacher Weise dispersoidanalytisch verwendbar. Hierüber siehe § 27.

Nahe verwandt mit den thermodynamischen Berechnungen der Löslichkeitsverhältnisse sind diejenigen, die zur Erkenntnis der Verhältnisse beim Schmelzpunkt führen. Es ist einleuchtend, daß auch die Höhe des Schmelzpunktes bei sehr kleinen Körnern durch die Oberflächenkrümmung beeinflußt wird. Diesbezügliche Rechnungen sind u. a. von Pawlow[3]) ausgeführt worden; diese sind in § 28, der die dispersoidanalytische Verwertung von Schmelzpunktsbestimmungen behandelt, diskutiert.

Die beiden genannten Methoden, die der Löslichkeits- und Schmelzpunktsbestimmung, sind die einzigen, die zu einer Berechnung der Teilchengröße aus der Oberflächenenergie nach der Nernstschen Formel die nötigen Daten in absolutem Maße liefern. Die vom theoretischen Standpunkt aus nächstliegende Methode der Messung des osmotischen Druckes ist für dispersoidanalytische Zwecke nicht verwendbar, da die Bestimmung der enorm kleinen Beträge kaum an dispersen Systemen mit der nötigen Genauigkeit ausgeführt werden kann; denn wenn die disperse Phase einen

[1]) Vergl. auch R. v. Helmholtz, Ann. d. Phys. **27**, 509 (1886); W. J. Jones, Ann. d. Phys. (4) **41**, 441 (1913).
[2]) W. Nernst, l. c., S. 744.
[3]) P. Pawlow, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 1 (1909).

Bruchteil von Promillen ionendispersen Anteils enthält, so ist dessen osmotischer Druck ungleich größer als derjenige der zu messenden Teilchen. Nach Lottermoser[1]) enthält jedes Sol einen molekulardispersen Anteil, die „solbildenden Ionen", ohne welche das kolloide System nicht stabil sein würde; dieser Anteil, dessen Existenz auch von Zsigmondy[2]) und seinen Mitarbeitern bewiesen wurde, machte bereits die dispersoidanalytische Bestimmung des osmotischen Druckes unmöglich.

2. Die Bestimmung der Gesamtoberfläche.

Selbstverständlich ist die Gesamtoberfläche als die Summe der Oberflächen sämtlicher disperser Teilchen — mit Ausnahme der molekulardispersen — nicht der direkten Ausmessung zugängig. Nur auf indirektem Wege ist es möglich, Anhaltspunkte über die Oberflächenentwicklung eines dispersen Systems zu gewinnen, und so ist es verständlich, wenn diese Methoden, die im folgenden zu besprechen sind, hauptsächlich zu relativen Zahlen führen, die erst durch Aufstellung von Eichkurven in absolute umgewandelt werden können.

Die wichtigste Gruppe von Bestimmungsmethoden der Gesamtoberfläche sind die verschiedenen Arten der Adsorptionsmessung. Wenn man die Adsorption nach Wo. Ostwald[3]) definiert als die Anreicherung eines kolloid- oder echtgelösten Stoffes an einer Grenzfläche, so ergibt sich bereits, daß die Ausdehnung der Grenzfläche die Intensität der Adsorption bestimmen wird. Dies ist in der Tat der Fall. Im § 29 sind die Meßmethoden besprochen; sie alle, die Adsorption von Säuren, Farbstoffen, Kolloiden usw., führen zu relativen Maßen für die adsorbierende Oberfläche. Erst wenn die Frage entschieden ist, ob die adsorbierten Stoffe in monomolekularer Schicht (Langmuir)[4]) oder in dickeren Schichten (Polanyi)[5]) festgehalten werden, kann die Adsorptionsmessung zu einer absoluten Oberflächenbestimmung führen.

An der adsorbierenden Oberfläche werden die Adsorbentien verdichtet, ebenso wie das Dispersionsmittel, das mit adsorbiert wird (Wo. Ostwald und de Izaguirre[6]); in letzterem steigt deshalb die Löslichkeit für viele Substanzen. Beide Effekte führen zu einer erhöhten Konzentration der Reaktionsprodukte, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit in enormem Maße gesteigert werden kann. Diese Auffassung der Kontaktkatalyse (wie man die Beschleunigung der Umsatzgeschwindigkeit an adsorbierenden

---

[1]) A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. (2) **72**, 39 (1905).
[2]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4. Aufl. (Leipzig 1922).
[3]) Wo. Ostwald, Welt der vern. Dimensionen, 7. Aufl. (Dresden 1922).
[4]) J. Langmuir, Journ. amerik. Chem. Soc. **40**, 1361 (1919).
[5]) M. Polanyi, Verh. d. Phys. Ges. **16**, 1012 (1914); **18**, 55 (1918); Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 370 (1920).
[6]) Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Koll.-Zeitschr. **30**, 279 (1922); **32**, 57 (1923).

Oberflächen nennt), die u. a. Bancroft[1]) vertritt und z. B. Denham[2]) experimentell bewiesen hat, legt es nahe, die Bestimmung der Katalyse zur Dispersoidanalyse heranzuziehen (§ 30).

Eine einfachere, weniger genaue Messung der Adsorption von Gashüllen oder Flüssigkeitshäutchen liegt der Bestimmung des Schüttelvolumens oder des Sedimentvolumens zugrunde. Beide Methoden werden in der Technik und in der Bodenkunde vielfach zur Dispersoidanalyse benutzt; sie sind in § 33 näher dargelegt.

Ferner ist in § 31 eine indirekte Messung der Adsorption erörtert, nämlich die Bestimmung der Adsorptionswärme, deren Intensität ebenfalls von der Größe der Gesamtoberfläche abhängt.

Endlich kommt zur Bestimmung der Gesamtoberfläche feiner Pulver eine Methode in Frage, die darauf beruht, daß man mittels Kapillaritätsversuchen die Weite der Intermizellarräume bestimmt und aus dieser die Oberfläche der die kapillaren Räume bildenden dispersen Phase errechnet. Da diese Methode jedoch ungeeignet ist, quantitative Angaben der Oberflächengröße zu liefern, sondern vielmehr nur als relative Methode in Frage kommt, ist sie nicht in diesem Kapitel, sondern in § 40 näher dargelegt worden.

Weiterhin kann man Oberflächenbestimmungen durch Messung der Lösungsgeschwindigkeit ausführen. Von diesen Methoden sind in § 34 Theorie und Meßverfahren auseinandergesetzt.

3. Vorteile und Nachteile der Dispersoidanalyse mittels Oberflächenbestimmung.

Über den Zusammenhang von Oberflächenentwicklung und dem Dispersitätsgrad hat Wo. Ostwald[3]) eine Tabelle zusammengestellt, die auf S. 9 wiedergegeben ist, hier aber, ihrer Bedeutung wegen, in etwas abgeänderter Form wiederholt sei.

Aus dieser Tabelle folgt, daß die Oberflächenentwicklung im Kubus wächst, wenn die der Teilchenradien im Quadrat zunimmt. Hieraus kann man folgenden Schluß für die

Tabelle 73.

Die Zunahme der Gesamtoberfläche bei der dekadischen Zerteilung eines Würfels (nach Wo. Ostwald).

Anzahl der Würfel	Kantenlänge	Gesamtoberfläche
$10^0 = 1$	1 cm	6 qcm
10^3	1 mm	60 qcm
10^6	0,1 mm	600 qcm
10^9	10 μ	6000 qcm
10^{12}	1 μ	6 qm
10^{15}	0,1 μ	60 qm
10^{18}	10 $\mu\mu$	600 qm
10^{21}	1 $\mu\mu$	6000 qm
10^{24}	0,1 $\mu\mu$	60000 qm
10^{27}	0,01 $\mu\mu$	600000 qm

[1]) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **21**, 575, 644 (1917); Ind. Engin. Chem. **14**, 326, 444 (1922).

[2]) H. G. Denham, Diss. (Heidelberg 1909).

[3]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl., 85 (Dresden 1919); Welt der vern. Dimensionen, 7. Aufl., 101 (Dresden 1922).

Dispersoidanalyse durch Bestimmung der Oberfläche ziehen: Alle Fehler in der Bestimmung der Oberfläche drücken sich ebenfalls in der dritten Potenz aus, wenn der zu errechnende Radius sich in der zweiten Potenz ändert. Genau so, wie sich die Oberfläche zum Radius wie a^3 zu a^2 oder wie das Quadrat zur ersten Potenz verhält, treten auch alle Fehler in dekadisch verminderter Größe auf. Aus diesem Grunde bedingen bereits ziemlich erhebliche Abweichungen der bestimmten Oberfläche von der wirklich vorhandenen nur eine relativ kleine Unsicherheit bei der Angabe des Dispersitätsgrades. Dies ist einer der wesentlichsten Vorteile der dispersoidanalytischen Oberflächenmessung. Im Hinblick auf technische Verwertung (Keramik) empfahlen auch Jackson und Purdy[1]) die Angabe der Gesamtoberfläche als brauchbareres Maß als die des Dispersitätsgrades.

Diesem Vorteil steht ein Nachteil entgegen. Die Umrechnung der Oberflächengröße auf den Teilchenradius setzt die Kenntnis der Form der Teilchen voraus. Es ist an anderer Stelle dargelegt, daß die Form der Teilchen aber fast in keinem Falle bekannt oder eindeutig zu ermitteln ist. Bereits die Anwendung einer Rechnung, die kugelförmige Teilchen voraussetzt, auf würfelförmige Systeme bedingt einen Fehler von 47,6 %.

Ungleich größer wird die Unsicherheit noch, wenn die Oberfläche unregelmäßig geformt ist. Nimmt man z. B. statt einer glatten Oberfläche an einem Würfel eine wellenförmige (als Idealfall einer unregelmäßigen) Oberfläche an, so erhöht sich die Größe der Oberfläche in sehr erheblichem Maße. In derselben Richtung liegen die Fehler, die durch Poren und Spalten bedingt sind; doch sind diese nicht so erheblich, da bei einem vor der Adsorption vollständig benetzten Adsorbens die Flüssigkeitsdiffusion in Kapillarspalten so gering ist, daß während der gewöhnlichen Versuchszeit nur unbedeutende Mengen des Adsorbendums in die Spalten und Poren gelangen und daher nur wenig an der Oberfläche dieser festgehalten wird.

Mit diesen Fehlern ist also bei allen dispersoidanalytischen Methoden, die auf der Messung der Oberfläche basieren, zu rechnen.

§ 27. Die dispersoidanalytische Messung der elektromotorischen Kraft.

1. Qualitative Zusammenhänge.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Teilchengröße ist besonders anläßlich einer Kontroverse zwischen Ostwald und Cohen über die Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxydes eingehend studiert worden. Ostwald[2]) hatte im Anschluß an Messungen der Bildungswärme des Quecksilberoxydes von Varet[3]) und auf Grund

[1]) Jackson und Purdy; zit. nach E. P. Bauer, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 5, Heft 4 (1924).

[2]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 159 (1895).

[3]) R. Varet, Compt. rend. 120, 622 (1895).

von Versuchen von Mark gezeigt, daß beide Formen nicht isomer sein können, da sie nicht verschiedene Löslichkeit zeigen (bewiesen durch das Fehlen einer EMK im Element Hg—HgO rot—KOH—Hg gelb—Hg und durch Gleichheit der Einwirkungsstärke auf KBr- und KJ-Lösungen). Die schon vorher ausgesprochene Ansicht Ostwalds)[1]: „Wahrscheinlich sind sie“ (nämlich die beiden Formen) „nur durch die Größe der Teile, d. h. mechanisch verschieden“, glaubt Ostwald damit aufs neue zu bestätigen.

Schon vordem hatten aber Glazebrook und Skinner[2]) gezeigt, daß die EMK des Gony-Normalelementes (Hg—HgO—$ZnSO_4$-lösung [10 %]-Zn)[3]) mit rotem HgO als Bodenkörper 1,384 Volt, mit gelbem 1,391 Volt beträgt. — Hierdurch angeregt, untersuchte Cohen[4]) mit möglichst hoher Genauigkeit erneut die Löslichkeit der beiden HgO-Formen und fand, „daß die Potentialdifferenz zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd bei 25,0° 0,685 Millivolt beträgt“. Dieser Effekt mußte Ostwald entgehen, da die Empfindlichkeit seiner Meßmethode 1 Millivolt betrug. Auf Grund dieses Resultates behauptete Cohen die Isomerie der beiden Quecksilberoxyde.

Soweit gedieh die Kontroverse, ohne daß es aufgefallen wäre, daß ja mit Hilfe der Löslichkeitsbestimmung keine Entscheidung getroffen werden konnte, „da nach bekannten Prinzipien ein feines Pulver löslicher sein muß als ein grobes, ebenso wie kleine Tröpfchen einen größeren Dampfdruck haben als große“, wie W. Ostwald in einer neuen Untersuchung schrieb[5]). Nachdem in dieser Arbeit die Frage der Isomerie des Quecksilberoxydes nochmals ablehnend diskutiert wurde, untersuchte Ostwald zum Beweis für seine Behauptung über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Korngröße eine Reihe anderer Substanzen; er hat „in allen Fällen den erwarteten Einfluß nachweisen können“. Da diese Untersuchungen keine Angaben über die absolute Teilchengröße enthalten, sind sie nur qualitativ verwertbar; wie groß der Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit ist, geht aus folgendem Versuch Ostwalds hervor[6]). Untersucht man das Gleichgewicht zwischen Chlorkalzium und Oxalsäure (durch oxydimetrische Titration des in Lösung gegangenen Oxalats), so findet man eine um 0,9 % höhere Löslichkeit, wenn das Oxalat mit Granaten zusammen in die Schüttelflasche gebracht wird gegenüber einer Probe des gleichen Oxalates ohne Granaten! Der gleiche Versuch mit Kalziumjodat mit und ohne Granaten ergab 3 % Erhöhung. Weitere Versuche mit saurem Natrium- und Kaliumoxalat ergaben 0,5 % Löslichkeitssteigerung, bei Bleichlorid über 1 % usw.

---

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 183 (1893).
[2]) Glazebrook und Skinner, Phil. Trans. 183, 367 (1892).
[3]) Gony, Journ. de phys. 7, 532 (1888).
[4]) E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 69 (1900); K. Akad. v. Wetensch. to Amsterdam, S. 287, 1899.
[5]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 495 (1900).
[6]) W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. **22**, 251 (1880).

2. Quantitative Bestimmungen.

Ausführliche Untersuchungen über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße stellte Hulett[1]) an. Er untersuchte zunächst die Löslichkeit des Gipses. Es zeigte sich, daß der Einfluß der Oberflächenenergie auf die Löslichkeit nicht meßbar ist, wenn die Korngröße 2 μ übersteigt; hier läge also für Gips die obere Grenze der dispersoidanalytischen Verwendung der Löslichkeitsbestimmungen. Gips zeigt bei über 2 μ Teilchengröße konstant 15,33 Millimol Löslichkeit; bei 0,3 μ großen Teilchen hingegen hat Hulett 18,2 Millimol beobachtet, als die „Maximalkonzentration". Einer Abnahme von 2 μ auf 0,3 μ entspricht also eine Löslichkeitszunahme um 19 %.

Für Bariumsulfat fand Hulett folgende Löslichkeiten: Hatte der Bodenkörper 1,8 μ Teilchengröße, betrug die Löslichkeit 2,29 Millimol; bei 1,1 μ 4,15 Millimol! Wurde das letztgenannte Dispersoid mit Quarzsand verrieben, so steigt die Löslichkeit noch um 20 %.

Auf die Untersuchungen von Hulett über Quecksilberoxyd einzugehen, erübrigt sich, da er angibt, daß die Teilchengröße mikroskopisch zu 0,1 μ und weniger ermittelt wurde; diese Angabe ist nach den auf S. 37 angeführten Grenzen der Auflösbarkeit des Mikroskops nicht zu verwerten, sie beruht vielleicht darauf, daß er über die Theorie des Mikroskops — er nannte ein solches nicht sein eigen — im unklaren ist.

Ein Meinungsaustausch zwischen Kohlrausch[2]) und Hulett[3]) erbrachte keine neuen Versuchsdaten.

Ähnliche Untersuchungen stellte Lamy[4]) für Ätzkalk auf.

Für Chlorsilber wies Glówczyńsky[5]) den Zusammenhang zwischen Korngrößen und Löslichkeit nach; allerdings konnte er keine so großen Effekte finden wie Stas[6]), der für die käsige Form $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalent im Liter, für die körnige $1 \cdot 10^{-7}$ fand; immerhin war die Löslichkeit bei „dispersem" Chlorsilber ca. 30% höher als bei „grobkörnigem".

An Kalomel hat Sauer[7]), an Merkurosulfat v. Steinwehr[8]), an Quecksilberoxyd Allemand[9]) bei der Untersuchung galvanischer Ketten den Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit festgestellt. Andere Untersuchungen unternahmen Dundon[10]), Dundon und Mack[11]) und Volkmann[12]).

---

[1]) G. A. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 385 (1901).
[2]) F. Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 199 (1903); **47**, 625 (1903).
[3]) G. A. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 357 (1903).
[4]) F. Lamy, Compt. rend. **86**, 333 (1878); zit. n. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 581 (Dresden 1922).
[5]) Z. Glówczyńsky, Koll. Beih. **6**, 147 (1914).
[6]) J. S. Stas, Ann. de chim. et de phys. (4) **25**, 22 (5) **3**, 145, 289 (1870), Oeuvres compl. **1**, 87 (1872), siehe a. die Kritik von Drucker (Koll.-Zeitschr. **4**, 216 (1909).
[7]) L. Sauer, Zeitschr. f. Elektrochem. **47**, 146 (1904)
[8]) H. v. Steinwehr, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 578 (1906).
[9]) A. I. Allemand, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 257 (1910).
[10]) M. L. Dundon, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2658 (1923).
[11]) M. L. Dundon und E. Mack, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2479 (1923).
[12]) Volkmann, Ann. d. Phys. (3) **16**, 334 (1882).

Ganz besonders interessant sind die Untersuchungen von Jones und Partington[1]) über die Löslichkeit verschieden disperser Gipse. Die Tabelle 74 gibt seine Messungsergebnisse wieder, die in Fig. 135 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 74.
Der Einfluß der Teilchengröße auf die Löslichkeit des Gipses (nach M. Jones und J. R. Partington).

t^0	$a = 0{,}5\,\mu$	$1\,\mu$	$2\,\mu$	$3\,\mu$	$4\,\mu$	$5\,\mu$	$10\,\mu$	$50\,\mu$	∞
0	14,40	13,64	13,28	13,16	13,10	13,07	13,00	12,93	12,93
10	15,69	14,89	14,51	14,38	14,32	14,28	14,21	14,15	14,14
20	16,33	15,72	15,33	15,20	15,14	15,10	15,03	14,97	14,95
30	16,94	19,13	15,75	15,62	15,56	15,52	15,45	15,38	15,37
40	16,93	16,15	15,77	15,63	15,59	15,56	15,49	15,42	15,41
50	16,50	15,74	15,41	15,28	15,25	15,20	15,13	15,07	15,06
60	15,84	15,15	14,82	14,70	14,66	14,63	14,56	14,51	14,50
70	15,12	14,48	14,17	14,07	14,02	13,99	13,93	13,88	15,87
80	14,57	13,78	13,49	13,41	13,35	13,33	13,27	13,25	13,22
90	13,56	13,02	12,76	12,68	12,66	12,61	12,56	12,52	12,51

Man sieht, daß in der Größenordnung von 0,5—2 μ die Kurven weit voneinander verlaufen, daß sie zwischen 2 und 10 μ etwa gleichen Abstand voneinander haben, daß aber die Kurve für 50 μ Teilchengröße praktisch mit der für die Teilchengröße ∞ (Gipsplatte) zusammenfällt. Das Gebiet, für das man die Methode am günstigsten anwenden kann, ist also das von der Grenze der kolloiden Dispersionen bis zu etwa 2 μ Teilchenradius. Der Abstand der Kurven voneinander ist bei den verschiedenen Versuchstemperaturen etwa derselbe, so daß die Bevorzugung einer

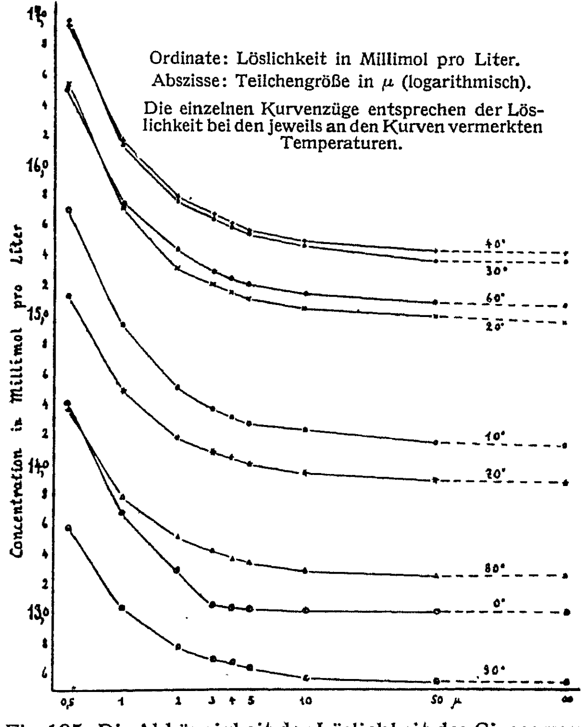


Fig. 135. Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Gipses von der Teilchengröße (nach M. Jones u. J. R. Partington).

[1]) M. Jones und James R. Partington, Journ. Chem. Soc. 107, 1019 (1915).

bestimmten Temperatur keine Vorteile bietet. Andererseits zeigen die Messungsergebnisse, daß man die einmal gewählte Temperatur sehr genau einhalten muß, da die veränderte Löslichkeit schon bei kleinen Schwankungen der Temperatur Änderungen der Teilchengröße vortäuschen würde. Um aus den relativen quantitativen Ergebnissen zu absoluten Zahlen zu kommen, verfuhr Wolff, der die Oberfläche von Glaspulvern bestimmte, so, daß er die Löslichkeit von Glasplatten mit denen der Glaspulver verglich[1]). Die erhaltenen Werte stimmten in der Größenordnung etwa mit den durch Aussieben erhaltenen Dispersitätswerten überein. Die strengen Folgerungen aus derartigen Vergleichen sind nach Meinung des Verfassers aber doch bedenklich; man muß z. B. mit der vermehrten Lösungsgeschwindigkeit der kantenreichen kleinen Teilchen rechnen usw. Betreffs der Klassifikation ist die Methode mehr denjenigen, die sich der Lösungsgeschwindigkeit bedienen, zuzurechnen.

3. Die absolute Bestimmung der Teilchengröße aus Löslichkeitsmessungen.

Schon 1900 stellte W. Ostwald[2]) seine mathematische Ableitung für die Oberflächenenergie auf, die die absolute Dispersoidanalyse mittels Löslichkeitsbestimmungen gestattet:

„Bestimmt man zwei zusammengehörige Werte von Korngröße und Löslichkeit, so kann man den bisher unzugänglich gewesenen Wert der Oberflächenspannung zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten (den gesättigten Lösungen) berechnen. Sei a der Radius des kugelförmig gedachten Kornes und φ das Molekularvolum des festen Stoffes (bezogen auf sein Molekulargewicht in der Lösung), so ist das Volum eines Kornes gleich $\frac{4}{3}\pi a^3$ und die Zahl n der Körner auf 1 Mol gleich $\frac{3\varphi}{4\pi a^3}$. Die Oberfläche jedes Kornes ist $4\pi a^2$ und somit die Gesamtoberfläche Θ eines Mols $\Theta = \frac{3\varphi}{a}$. Es seien nun für zwei Korngrößen a_1 und a_2 die zugehörigen Löslichkeiten c_1 und c_2 ermittelt worden. Dann ergibt der zweite Hauptsatz, daß die isotherme osmotische Arbeit $RT \ln \frac{c_2}{c_1}$ gleich der Änderung der Oberflächenenergie sein muß. Letztere ist das Produkt aus der Änderung der Oberfläche $3\varphi\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right)$ und der Oberflächenspannung γ zwischen festem Körper und Flüssigkeit; es ist somit:

$$3\varphi\gamma\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right) = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{RT}{3\varphi\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right)} \ln \frac{c_2}{c_1},$$

wo rechts lauter meßbare Größen stehen."

[1]) H. Wolff, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 138 (1922).
[2]) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 495 (1900).

Wie Jones[1]) zeigte, ist der Faktor $^1/_3$ unrichtig, weil Ostwald bei der Ableitung der Formel den Arbeitsbetrag berechnet, der bei der Umwandlung einer Anzahl Teilchen vom Radius a_1 in solche vom Radius a_2 gewonnen wird, anstatt die Arbeit zu berechnen, die gewonnen wird, wenn eine kleine Menge von den ersteren weggenommen und den letzteren zugefügt wird. Wie indessen Freundlich[2]) hervorgehoben hat, „ist aber die letztere Betrachtungsweise die richtige, denn nur bei ihr kann man die Löslichkeit der Teilchen als konstant betrachten, während sie bei Ostwald variabel ist und beim Verschwinden der Teilchen undefinierte Werte annimmt".

Man müßte also, um die Löslichkeitsmessung dispersoidanalytisch verwerten zu können, die Oberflächenspannung kennen. Wenn dies nicht der Fall ist, hilft man sich, indem man von zwei Systemen bekannter und in geeignetem Maße differenter Teilchengröße die Löslichkeit feststellt und in die Formel einsetzt. Diese Methode ist der Aufstellung von Eichkurven vorzuziehen, da letztere eine erheblich größere Zahl von Testsystemen erfordert, vor allem wenn, wie bei der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße, die Kurve keine gerade Linie ist.

4. Fehlerquellen.

Balarew[3]) hat eine ausführliche Erörterung darüber angestellt, welche anderen Faktoren die erhöhte Löslichkeit feiner disperser Substanzen verursachen können, da nach seiner Meinung der Einfluß der Korngröße „nicht sicher experimentell festgestellt ist". Da sich die Anschauungen Balarews nicht auf eigene Versuche stützen, erscheint sein Zweifel nicht unbedingt anerkennenswert. Immerhin ist dieser Zusammenstellung zu entnehmen, worauf man bei der dispersoidanalytischen Verwendung der Löslichkeitsbestimmung zu achten hat.

Betreffs der Hulettschen Versuche mit Bariumsulfat (s. o.) kommt Balarew zu dem Schluß, daß hauptsächlich das Freiwerden von Verunreinigungen, vor allem von okkludiertem Bariumchlorid, beim Zerreiben die angebliche Löslichkeitserhöhung vortäuscht. Für die Hulettschen Versuche an Gips kann Balarew keinen analogen „Fehler" nachweisen. Inwieweit dieser „Fehler" bei den Hulettschen Messungen tatsächlich von Einfluß ist, ist nicht ohne weiteres zu ermitteln. Immerhin müßte es eine merkwürdige Konvergenzerscheinung sein, wenn bei den unter ganz verschiedenen physikalischen Bedingungen (z. B. Temperatur) hergestellten Substanzen beim Zerreiben immer die gleichen Mengen $BaCl_2$ frei werden würden, denn die Messungen Huletts an verschiedenen Bariumsulfatpräparaten stimmen gut überein.

Der zweite Umstand, der zu einer Löslichkeitserhöhung bei zerkleinertem Material nach Balarew führen kann, ist „die größere Löslichkeit von

---

[1]) W. J. Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 448 (1913).
[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie 144, (Leipzig 1909).
[3]) D. Balarew, Zeitschr. f. anorg. Chem. **145**, 122 (1925).

verletzten Kristallen überhaupt". Aus dem Vergleich mit einem Kristall von ölsaurem Ammonium, der „sich einfach gleichsam wieder in die alte Form streckt, ohne daß neuer Stoff zugeführt wird" (Linck)[1]), wenn man dem Kristall die Spitze abgebrochen hat, folgert Balarew: „Da die Teilchen eines zerriebenen Kristalls in keinem Gleichgewicht mit dem ganzen Kristall sind, und da dieselben in ein solches schneller oder langsamer übergehen, je nach ihrer inneren Reibung, Auflösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit, so folgt aus thermodynamischen Gründen, daß das zerriebene $BaSO_4$ wegen der Ursachen, die in den allgemeinen räumlichen Bindungen der Atome des Kristalls liegen, um so löslicher sein wird, je mehr seine Kristalle verletzt sind."

„Eine dritte Möglichkeit, die von Hulett beobachtete Steigerung der Leitfähigkeit der Lösung beim Zerreiben der $BaSO_4$-Kristalle zu erklären, folgt aus der Tammannschen Annahme[2]), daß bei dem Zerreiben eines Kristalls Trümmer von Atomkomplexen entstehen. Die gebildeten Trümmer gehen noch während des Prozesses des Zerreibens in die gesättigte Lösung (aus den obengenannten Gründen) über, und dadurch wird die Leitfähigkeit der Lösung gesteigert. Das neue Gleichgewicht zwischen der dabei entstehenden und der für nicht zertrümmerte Atomkomplexe übersättigten Lösung wird mit einer verhältnismäßig kleineren Geschwindigkeit erreicht werden, je nach der Kristallisationsgeschwindigkeit der festen Phase in ihren verschiedenen Punkten bzw. Stellen.

„Die letzten zwei Tatsachen, die sicher einen Teil der Hulettschen Beobachtungen verursachen, stehen zueinander in einem nahen Verhältnis. Wir müssen annehmen, daß die zertrümmerten Atomkomplexe viel früher in die Lösung übergehen, als das Gleichgewicht zwischen den verletzten und nicht verletzten Kristallen ereicht wird. Die Langsamkeit dieser letzten Abgleichungen wird im allgemeinen die Langsamkeit bestimmen, mit welcher die Leitfähigkeit der Lösung von verletzten Kristallen abfällt."

Die beiden letztgenannten Erklärungsmöglichkeiten lassen sich auch auf die Versuche mit Gips anwenden.

Endlich findet Balarew[3]), daß bei dem Zerkleinern von Kristallen neben den mikroskopisch meßbaren Bruchstücken größere Mengen Staubes von amikroskopischen Dimensionen entstehen. Dieser Anteil der dispersen Phase, der nach den Untersuchungen Balarews nur sehr langsam durch Umkristallisation verschwindet, ist weit eher die Ursache der Löslichkeitserhöhung als der mikroskopisch gemessene feindisperse Anteil. „Die kleinsten Teilchen dieses Staubes — sicher nur aus einigen Atomkomplexen bestehend — werden wegen der Kleinheit ihrer Radien und wegen der Größe ihrer Oberfläche schnell in der normal gesättigten Lösung aufgelöst, und dadurch wird die Leitfähigkeit der letzteren vergrößert." Demnach gibt

[1]) G. Linck, Grundriß d. Kristallogr., 8 (Jena 1920).
[2]) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **130**, 87 (1923).
[3]) D. Balarew, Zeitschr. f. anorg. Chem. **151**, 68 (1926).

Balarew doch die Möglichkeit zu, daß kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit zeigen als gröbere. Oder soll sich der letzte Satz auf die Lösungsgeschwindigkeit (siehe S. 430) beziehen? Dies ist doch kaum anzunehmen, denn Balarew hat doch sicher die Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes abgewartet, bevor er seine Leitfähigkeitsmessungen ausführte. Es steht dieser Einwand im Zusammenhang mit der obenerwähnten Unkenntnis Huletts über die Sichtbarkeitsgrenze des Mikroskops. — Diese von Balarew angeführte Fehlerquelle scheint in praxi wenig in Erscheinung zu treten, da die Versuche mit den theoretisch abgeleiteten Formeln befriedigend übereinstimmen[1]).

5. Meßmethoden.

Bei sehr geringer Löslichkeit des zu untersuchenden Dispersoids ist man, falls Wasser als Lösungsmittel in Anwendung kommt, auf die elektrometrische Bestimmung angewiesen. Man kann entweder die elektromotorische Kraft eines Elements bestimmen, das aus einer konstanten Elektrode (Normalelektrode usw.) und einer Elektrode, die die zu messende Lösung über einer Quecksilberfläche enthält, besteht, oder man mißt die Leitfähigkeit der Lösung. In beiden Fällen muß man bei bestimmter konstanter Temperatur arbeiten und die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes abwarten, was unter Umständen längere Zeit dauern kann.

Handelt es sich um größere Löslichkeitsbeträge, so kann man den gelösten Anteil mit beliebigen analytischen Methoden bestimmen, z. B. titrimetrisch. Auch hierbei erwarte man die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes, dessen Vollendung man durch Kontrollmessungen feststellt.

Für beide Bestimmungsarten finden sich in den angeführten dispersoidanalytischen Untersuchungen Beispiele; so hat W. Ostwald (l. c.) sowohl elektrometrisch als auch titrimetrisch die Löslichkeit des Quecksilberoxydes bestimmt.

Durch Bestimmung der Gewichtsabnahme infolge des Auflösens ermittelte Wolff[2]) die Gesamtoberfläche von Glaspulvern; da bei diesen Versuchen jedoch nicht die Sättigung abgewartet wurde, sondern die Bestim-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Eine neue Arbeit D. Balarews (Zeitschr. f. anorg. Chem. **163**, 213 [1927]) trägt ebenfalls wenig zu der Bestätigung seiner erneut betonten Einwände gegen Hulett bei. Ein „kolloidales $BaSO_4$“, dessen feinste Teilchen 0,1 μ Größe haben (ist dieses System kolloid? [d. Verf.]), ist nicht zu Versuchen brauchbar. Untersuchungsergebnisse an einem zweiten Bariumsulfatpräparat mit 0,2 μ minimaler Teilchengröße sollen (auf nicht näher erörterte Art) seine früheren Behauptungen bestätigen. — An Gipssuspensionen stellt Balarew Sammelkristallisationen fest. Auch diese Untersuchungen geben nach Ansicht des Verfassers (v. H.) kein Beweismaterial gegen die Hulettschen Versuche. Es ist die Verwendung mindestens einigermaßen isodisperser Systeme zu fordern, auf die sich vielleicht eine so radikale Kritik wie die Balarews stützen könnte.

[2]) H. Wolff, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 138 (1922).

mung des gelösten Anteils nach bestimmter Zeit (maximal zwei Stunden) vorgenommen wurde, handelt es sich, entgegen den Auffassungen des Autors, um eine Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit und nicht der Löslichkeit. Aus diesem Grunde ist die Untersuchung in § 34 näher diskutiert.

§ 28. Die dispersoidanalytische Messung des Schmelzpunktes.

1. Theorie.

Eine aufschlußreiche Arbeit von Pawlow[1]) hat die Untersuchung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers zum Inhalt. In Anlehnung an die Untersuchungsmethode von Gibbs[2]) und Duhem[3]) entwickelte Pawlow folgende Gedankengänge:

„Es sei ein fester Körper von der Masse m_1 und der Fläche S vom Dampf einer Masse m_0 umgeben; stellen Φ_1 und Φ_0 entsprechend die vollen thermodynamischen Potentiale der Masseneinheiten des festen Körpers und des Dampfes dar, sowie k die Größe der Oberflächenspannung des festen Körpers, so bekommen wir für das volle Potential Φ des ganzen Systems:

$$\Phi = m_1 \Phi_1 + ks + m_0 \Phi_0 .$$

Erfährt das System eine isotherme Veränderung des Zustandes, so ist:

$$d\Phi = dm_1 (\Phi_1 - \Phi_0) + k ds .$$

Dabei wird angenommen, daß k von der Flächengröße nicht abhängt.

„Nach dem Lemma von Bertrand ist:

$$ds = (c_1 + c_2)\, s \cdot dN ,$$

wo c_1 und c_2 die Hauptradien der Flächenkrümmung sind und N eine Normale zur Fläche ist.

„Bezeichnen wir die Dichtigkeit des festen Körpers mit d, so haben wir für die Massenänderung den Ausdruck: $dm_1 = d \cdot s \cdot dN$.

„Indem wir anstatt dm_1 und ds die oben angegebenen Ausdrücke einführen, bekommen wir für das Gleichgewicht des Systems die Bedienung:

$$\Phi_1 - \Phi_0 + \frac{(c_1 + c_2)\, k}{d} = 0. \tag{1}$$

Der Einfachheit wegen wollen wir im nachstehenden nur kugelförmige Körper vom Radius a betrachten. Für einen kugelförmigen Körper ist;

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{a};$$

und die Gleichgewichtsbedingung erhält die Gestalt:

$$\Phi_0 = \Phi_1 + \frac{2\,k}{a d}.$$

---

[1]) P. N. Pawlow, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 1, 545 (1909).
[2]) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 258; zit. n. P. Pawlow (l. c.).
[3]) Duhem, Traité élémentaire de mécan. chim. 2, 19; zit. n. P. Pawlow (l. c.).

Wenn der Dampfdruck eines festen Körpers klein ist, so kann man durch Anwendung der Formel für ideale Gase auf den Dampf den Zusammenhang darstellen, der zwischen dem Dampfdruck und dem Radius des festen Kornes besteht.

„Das thermodynamische Potential $\Phi(p, T)$ für ein ideales Gas hat bei der absoluten Temperatur T und dem Druck p den Wert[1]):

$$\Phi(p, T) = R\sigma T \lg p + R\sigma T (1 - \lg R\sigma T) + lg(T). \qquad (2)$$

Hier ist R die Gaskonstante, σ das spezifische Gasvolumen bei dem Druck p_0 und der Temperatur T_0, lg das Zeichen des Neperschen Logarithmus. Indem wir in der Gleichung (2) Φ_0 durch den Potentialausdruck für ein ideales Gas ersetzen, erhalten wir:

$$R\sigma T \lg p + R\sigma T (1 - \lg R\sigma T) + \lg(T) = \Phi_1 + \frac{2k}{a \cdot d},$$

woraus zu ersehen ist, daß bei gegebener Temperatur T der Dampfdruck eines festen Kornes eine Funktion vom Radius des Kornes ist.

„Für kugelförmige Körner einer und derselben Substanz von den Radien a_1 und a_2 haben wir:

$$\Phi_0' = \Phi_1 + \frac{2k}{a_1 d} \quad \text{und} \quad \Phi_0'' = \Phi_1 + \frac{2k}{a_2 d},$$

woraus

$$\Phi_0' - \Phi_0'' = \frac{2k}{d}\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2}\right).$$

Indem wir für Φ_0' und Φ_0'' den oben bezeichneten Ausdruck für ein ideales Gas benutzen, erhalten wir bei gegebenem T:

$$R\sigma T \lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{2k}{d}\left(\frac{1}{a_1} - \frac{d}{a_2}\right)$$

oder

$$\lg p_1 - \frac{1}{a_1} \frac{2k}{d R\sigma T} = \lg p_2 - \frac{1}{a_2} \frac{2k}{d R\sigma T}.$$

„Für jedes Paar Körner mit den Radien a_1 und a_3 sowie auch a_1 und a_4 usw. haben wir:

$$\lg p_1 - \frac{1}{a_1} \frac{2k}{d R\sigma T} = \lg p_3 - \frac{1}{a_3} \frac{2k}{d R\sigma T}$$

$$\lg p_1 - \frac{1}{a_1} \frac{2k}{d R\sigma T} = \lg p_4 - \frac{1}{a_4} \frac{2k}{d R\sigma T}.$$

Es ist folglich:

$$\lg p_1 - \frac{1}{a_1} \frac{2k}{d R\sigma T} = \lg p_2 - \frac{1}{a_2} \frac{2k}{d R\sigma T} = \lg p_3 - \frac{1}{a_3} \frac{2k}{d R\sigma T} = \ldots,$$

[1]) Duhem, Traité élémentaire de mécan. chim. 1, 134.

woraus wir ersehen, daß der Ausdruck $\lg p - \frac{1}{a} \frac{2k}{dR\sigma T}$ eine bei gegebenem T konstante Größe ist, die von der Größe des Kornes nicht abhängt. Indem wir die Konstante durch $\lg c$ ausdrücken, erhalten wir

$$\lg c p = \frac{1}{a} \frac{2k}{dR\sigma T}. \tag{3}$$

So gestaltet sich die Abhängigkeit zwischen der Dampfspannung und dem Radius eines festen Kornes unter der Bedingung, daß k von der Größe des Kornes nicht abhängt.

„Es ist zu bemerken, daß Formeln ebensolcher Gestalt den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Radius eines festen Kornes sowie zwischen der Dampfspannung und dem Radius eines flüssigen Kügelchens zum Ausdruck bringen, wie ja unmittelbar aus der Ableitung der Gleichung (3) zu ersehen ist."

Da in vielen Fällen die Bestimmung des Schmelzpunktes von Körnern ohne erhebliche Schwierigkeiten möglich ist, kann die angeführte Formel (3) mit Erfolg dispersoidanalytisch benutzt werden.

Eine außerordentlich heftige Diskussion über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Dispersitätsgrad fand zwischen Pawlow[1]) und v. Weimarn[2]) statt. Da des letzteren theoretisch [durch Kombination der Formeln von Laplace mit denen von Clapeyron und Claudius[3])] gezogenen Schlüsse, „daß, falls die Schmelzerscheinung von einer Volumenvergrößerung begleitet wird (allgemeiner Fall), die kleinsten Körnchen, weil sie sich unter stärkstem Druck befinden, bei höheren Temperaturen geschmolzen werden; wenn aber die Schmelzerscheinung von einer Volumenverminderung begleitet wird (z. B. Eis, Einzelfall), die kleinsten Körnchen bei niedrigeren Temperaturen geschmolzen werden", mit der Praxis im Widerspruche stehen, möge dieser Hinweis auf die theoretisch sehr interessante Polemik genügen.

2. Methodik.

Da die Effekte meist ziemlich klein sind, ist der Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Teilchengröße der Aufmerksamkeit der Experimentatoren ziemlich lang entgangen. Küster[4]) beobachtete Differenzen im Schmelzpunkt bei verschieden großen Kristallen von m- und p-Dichlorbenzol.

---

[1]) P. N. Pawlow, Journ. Russ. Chem. Ges. **40**, 1022 (1908); Koll.-Zeitschr. **7**, 265 (1910).

[2]) P. P. v. Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **40**, 27, 1434 (1908); **42**, 650 (1910); Koll.-Zeitschr. **6**, 32 (1910); **8**, 133 (1911).

[3]) Zit. nach P. P. v. Weimarn (l. c.).

[4]) Küster, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 187 (1906).

Systematische Untersuchungen sind vor allem von Pawlow[1]) angestellt worden. Er untersuchte nach zwei verschiedenen Methoden.

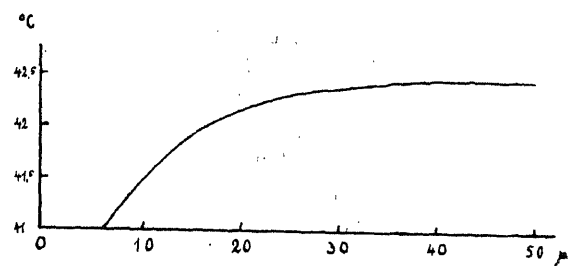


Fig. 136. Schmelzpunkt und Dispersitätsgrad von Salol I (nach P. N. Pawlow).
Ordinate: Schmelzpunkt in °C.
Abszisse: Teilchengröße in μ.

Zunächst brachte er das zu untersuchende Material auf ein Deckgläschen und erwärmte dieses in einem Glasrohr im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur; nach 5 bis 10 Minuten wurde es wieder unter dem Mikroskop untersucht. Da das zunächst von ihm untersuchte Salol Neigung zur Unterkühlung der Schmelze hat, blieb das geschmolzene Korn dabei flüssig. Nun steigerte Pawlow allmählich die Temperatur des Thermostaten und notierte bei jeder Erhöhung den Radius der jeweils schmelzenden Körner, welcher mittels Okularmikrometers bestimmt wurde.

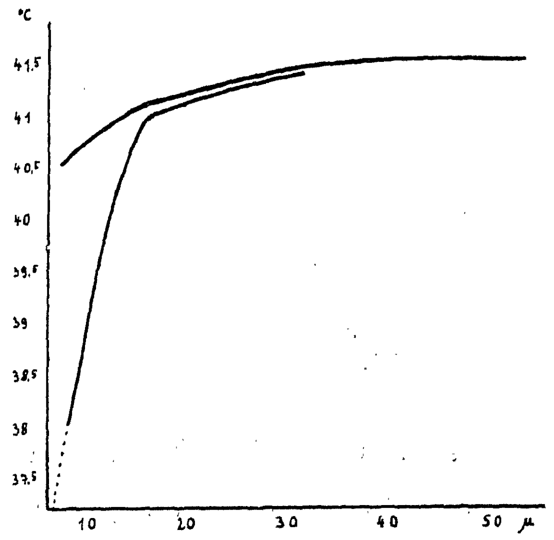


Fig. 137. Schmelzpunkt und Dispersitätsgrad von Salol II (nach P. N. Pawlow).
Ordinate: Schmelzpunkt in °C.
Abszisse: Teilchengröße in μ.

Die Fig. 136 zeigt die Effekte, die an einem sehr reinen Salolpräparat beobachtet wurden. An zwei „gleichmäßig verunreinigten“ Salolpräparaten, einem „tiefschmelzenden“ und einem „hochschmelzenden“ käuflichen Präparat, deren Verunreinigung den Schmelzpunkt veränderte, erhielt Pawlow die Werte, die in Fig. 137 graphisch dargestellt sind.

[1]) P. N. Pawlow, Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 6 (1909).

Mit Hilfe dieser Methode der „Maximaltropfen“, wegen deren näheren Einzelheiten auf das Original zu verweisen ist, erhielt Pawlow also bei dem reinen Salol eine Schmelzpunktsdifferenz von 1,5° zwischen Körnern von 40 μ und solchen von 6 μ. Bei dem käuflichen Präparat (Fig. 137) schmelzen die 8 μ großen Körner um 3,5° höher als die 32 μ großen. Dieser erhebliche Unterschied ist wohl auf die Beimengungen im käuflichen Salol zurückzuführen; nimmt man diese jedoch als „gegeben“, so kann man sehr wohl mit Hilfe der Schmelzpunktsbestimmung eine dispersoidanalytische Messung ausführen.

Die zweite Methode Pawlows, die sich auf der Änderung der optischen Reflexion an schmelzenden Teilchen gründet, die an der Innenwand eines in Wasser stehenden Reagenzglases aufgebracht sind, läßt sich dispersoidanalytisch höchstens für absolut isodisperse Pulver verwenden; der Hauptvorteil der Methode der Schmelzpunktbestimmung ist aber gerade der, daß man in polydispersen Systemen zu Verteilungskurven gelangen kann, wenn man für jede Temperaturstufe auszählte, wieviel Prozent einer gut erfaßten Durchschnittsprobe schmelzen. Diese Maßnahme läßt sich am geeignetsten in sehr kurzer Zeit mit einem heizbaren Mikroskoptisch durchführen.

Mit der zweiten „Nebelmethode“ hat Pawlow festgestellt, daß der aus Körnern unter 2 μ bestehende Staub bei Salol um 7°, bei Antipyrin um 5—7° und bei Phenazetin um 4° tiefer schmilzt als große Körner von 0,5—2 mm.

Als Fehlerquelle kommt die mögliche Überhitzung der festen Substanz in Frage, die Pawlow zuerst festgestellt hat. Über die (sehr geringe) Größe ihres Einflusses ist das Original einzusehen.

Es erübrigt sich, darauf hinzuweisen, daß eine sehr exakte Temperaturbestimmung und gleichmäßige Erwärmung des gesamten Präparates die unerläßliche Vorbedingung für eine dispersoidanalytische Schmelzpunktbestimmung ist.

§ 29. Die dispersoidanalytischen Adsorptionsmessungen.

α) Das zu dispersoidanalysierende System als Adsorbens.

1. Theorie.

In der empirischen Beziehung für das Adsorptionsgleichgewicht, der Freundlich[1]) — nach älteren Arbeiten von Peters[2]), Boedecker[3]),

---

[1]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 385 (1907); siehe auch W. Nernst, Theoret. Chem., 8. Aufl., 570 (Stuttgart 1921).

[2]) E. Peters, Landw. Vers.-Stat. **2**, 113 (1858).

[3]) Boedecker, Journ. f. Landwirtschaft 1859, 48; zit. n. Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Koll.-Zeitschr. **30**, 279 (1922).

van Bemmelen[1]), Kroecker[2]), Ostwald[3]), Zacharias[4]) u. v. a. [5]) — die allgemeine Form

$$\frac{y}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

gegeben hat, sind als Faktoren enthalten: y (die Menge der adsorbierten Substanz), m (die Menge des Adsorbens), c (die Konzentration des nicht adsorbierten, in Lösung befindlichen Anteils); β und p sind Konstanten. Auffallend ist in der Adsorptionsformel vor allem der Faktor m, der die Menge des Adsorbens angibt. Da die Adsorption an der Oberfläche des Adsorbens stattfindet, sollte man eher einen Ausdruck hierfür in der Gleichung erwarten. Dies ist aber deshalb nicht der Fall, weil die Formel für ein bestimmtes gegebenes Adsorbens gilt, dessen Dispersitätsgrad konstant ist.

Daß nun tatsächlich ein Parallelismus zwischen der Oberflächen-Entwicklung (aus welcher man bei bekannter Konzentration des als Adsorbens anzusehenden, zu dispersoidanalysierenden dispersen Systems leicht die Teilchengröße errechnen kann) und der Menge des festgehaltenen Adsorbens besteht, ist aus vielfältigen Untersuchungen bekannt, von denen nur einige angeführt werden sollen.

Wenn Niederschläge aus dem amorphen in den kristallinen Zustand übergehen, findet eine deutliche Verringerung der Gesamtoberfläche statt. Freundlich und Schucht[6]) hatten Farbstoffe an Quecksilbersulfidflocken adsorbieren lassen; während das frisch gefällte Adsorbens die Lösungen der Farbstoffe vollkommen entfärbte, trat der Farbstoff nach einiger Zeit, als der Rückgang der Gesamtoberfläche merklich wurde, wieder in Erscheinung: je feiner dispers in diesen Versuchen das Adsorbens war, desto mehr Mengen an Adsorbendum wurden festgehalten.

Im Gegensatz hierzu stehen die Versuche von Mecklenburg[7]), der die Adsorption von Phosphorsäure durch kolloide Zinnsäure und von arseniger Säure durch Eisenhydroxyd studierte. Wenn dieser Autor die kolloiden Adsorbentien bei hoher Temperatur herstellte [wobei sie nach v. Weimarn[8]) infolge erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit höher dispers werden müssen], adsorbierte die Zinnsäure, bzw. die arsenige Säure

---

[1]) J. M. van Bemmelen, Die Adsorption, 110 (Dresden 1910).
[2]) K. Kroecker, Diss. (Berlin 1892).
[3]) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. I, 1094 (Leipzig 1890).
[4]) P. D. Zacharias; nach freundlicher privater Mitteilung von Herrn Prof. Wo. Ostwald.
[5]) Siehe die kritische Zusammenstellung bei Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Koll.-Zeitschr. **30**, 279 (1922).
[6]) H. Freundlich und Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 660 (1913); siehe auch H. Freundlich und Hase, ibid. **89**, 417 (1915).
[7]) W. Mecklenburg, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 609 (1913).
[8]) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beih. **1**, 396 (1900); siehe auch F.-V. v. Hahn, Herstellung und Stabilität koll. Lösungen, 25 (Stuttgart 1922).

weniger als die gröber dispersen, aber immer noch kolloiden Präparate, die bei niederer Temperatur erhalten wurden.

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß man das Maximum der Adsorption bei einem Adsorbens von mittlerem Dispersitätsgrad zu erwarten hat. Diese Tatsache ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß extrem disperse Systeme — die Moleküle auf der einen Seite, die groben Masseteile auf der anderen — keine Adsorption in merklichem Maße zeigen. Man wird also in einer Serie disperser Systeme mit konstanter, chemisch zusammengesetzter disperser Phase je zwei Systeme finden, die die gleichen Adsorptionswirkungen haben, eines auf der höher dispersen Seite vom Adsorptionsmaximum und eins auf der niedriger dispersen. Diese Erfahrungstatsache ist zu beachten, wenn man Adsorptionsmessungen zu dispersoidanalytischen Zwecken unternimmt.

2. Methodik.

Nach den Erfahrungen des Verfassers sind verschiedene Adsorptionsmethoden besonders zu dispersoidanalytischen Untersuchungen geeignet. Zunächst wird man erproben, ob molekulardisperse Systeme adsorbiert werden. Falls die disperse Phase sich nicht in verdünnter Essigsäure löst, empfiehlt es sich, mit dieser Versuche anzustellen. Man verfährt hierbei nach der Vorschrift Wo. Ostwalds[1]), der die Adsorption in kleinen Kölbchen vor sich gehen läßt, die mit 50 ccm 0,05 normaler Essigsäure gefüllt sind. Man verwendet etwa 3—5 g des auf seine Adsorption zu untersuchenden Stoffes. Vor der Adsorption wird in einem aliquoten Teil der Essigsäuregehalt des Kölbcheninhaltes austitriert (mit 0,1 normaler Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator); nach beendigter Adsorption, die etwa 5 Minuten in Anspruch nimmt (die Zeit ist konstant zu halten), wird das System abfiltriert und im Filtrat die nicht adsorbierte Essigsäure wiederum durch Titrieren bestimmt.

Falls sich das disperse System in Säuren verändert, kann man ebenfalls nach der Vorschrift Wo. Ostwalds[2]) Lösungen von Bleinitrat als Adsorbendum verwenden. Man schüttelt 50 ccm einer 0,007 %igen (= ca. 0,0002 molaren) Lösung von Bleinitrat mit 1 g des Adsorbens etwa 5 Minuten lang. Hierauf wird abfiltriert und das im Filtrat nicht adsorbierte Bleinitrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nach Zusatz von 1 ccm 1%iger Gummiarabikumlösung in kolloides Bleisulfid überführt, dessen Konzentration man leicht kolorimetrisch bestimmen kann[3]).

Sehr interessant sind die Untersuchungen Springs[4]), der als Adsorbendum Kohlensäuregas wählte. Er bestimmte titrimetrisch den CO_2-Gehalt und erhielt bei grobem und feinem Sand als Adsorbens folgende Zahlen:

---

[1]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Koll., 4. Aufl., 103 (Dresden 1900).

[2]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Koll., 4. Aufl., 102 (Dresden 1900).

[3]) Siehe F.-V. v. Hahn, Zeitschr. f. angew. Chem. **36**, 366 (1923).

[4]) W. Spring, Bull. de la Soc. Belge de Geologie (2) **7**, Mém. 25 (1903).

Gehalt eines Liters der CO_2-Lösung:

vor Berührung mit dem Sand . . . . 1,827 g,
nach der Berührung mit grobem Sand . . . 0,351 g,
nach der Berührung mit feinem Sand . . . 0,117 g;

demnach sind adsorbiert durch den groben Sand 80,5 %, durch den feinen aber 95,6 %! Leider ist die Teilchengröße des Sandes nicht angegeben.

Eine Methode, die in der Praxis der Adsorptionstechnik seit langem angewandt wird, ist die Adsorption von Farbstoffen, deren Konzentration man leicht kolorimetrisch bestimmen kann. Man verwendet hierzu hauptsächlich molekulardisperse Farbstoffe, z. B. Methylenblau und Kristallponceau; letzteres ist vor allem durch die Untersuchungen von Paneth und Thiemann[1]) bekanntgeworden. Die Methodik ist sehr einfach: Sehr verdünnte Lösungen von Farbstoffen (0,01 %ig und noch verdünnter) werden mit dem zu untersuchenden Stoff geschüttelt, und danach wird der Farbgehalt des Dispersionsmittels bestimmt. Man kann als Norm etwa die Verhältnisse: 50 ccm Farblösung, 1—3 g Adsorbens, 5 Minuten Schütteldauer wählen. Wenn man das Dispersionsmittel durch Filtrieren von dem Adsorbens befreit, muß man in einem Leerversuch feststellen, wieviel Farbstoff durch das Filter adsorbiert wird, und diese Menge in Abzug bringen; trennt man Adsorbens und Farbstofflösung durch Zentrifugieren, fällt diese Fehlerquelle fort.

Auch die Adsorption kolloiddisperser Farbstoffe, wie Nachtblau, Trypanblau, Kongorot, ist zur dispersoidanalytischen Adsorptionsmessung heranzuziehen. Man erhält nach den Erfahrungen des Verfassers in vielen Fällen mit dieser auch dann noch brauchbare Ergebnisse, wenn die Adsorption molekulardisperser Farbstoffe versagt. Die Methodik ist die gleiche wie bei jenen. Man hat nur darauf zu achten, daß das Schütteln mit dem zu untersuchenden System als Adsorbens nicht neben der Adsorption zu einer Koagulation der Farbstofflösung führt, nach welcher ebenfalls vom Filter Farbstoff zurückgehalten wird, dessen Fehlen im Filtrat oder Zentrifugat aber nicht auf Adsorption zurückzuführen ist.

Nach König[2]) kann man in dispersen Systemen, die mehrere chemisch differenzierte Phasen enthalten, mittels Farbstoffadsorption die Oberfläche einzelner Phasen nebeneinander bestimmen; so wird z. B. Kristallviolett nur von Kieselsäure, nicht aber von Tonerde oder Eisenoxyd adsorbiert, so daß man in Gemischen einzelne Bestandteile getrennt adsorbieren kann. Über Kristallviolett-Adsorption siehe auch Gorsky[3]).

Andere wiederholt zu dispersoidanalytischen Zwecken benutzte Farbstoffe sind z. B. Malachitgrün (Ashley)[4]), Anilinrot (Rohland)[5]).

---

[1]) F. Paneth und W. Thiemann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **57**, 1215 (1924).
[2]) J. König, Landw. Vers.-Stat. **75**, 377 (1912).
[3]) M. Gorsky, Zeitschr. f. Landw. Versuchswesen in Oesterr. **15**, 1201; zit. n. Honkamp, Agrikulturchemie, 130 (Dresden 1924).
[4]) H. Ashley, U. S. Geol. Survey Bullet. 388.
[5]) P. Rohland, Landw. Jahrb. **42**, 329.

Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration nach der Filtration bzw. dem Zentrifugieren kann auf verschiedene Weise erfolgen. Naheliegend ist es, durch Kolorimetrie den Farbstoff zu ermitteln, jedoch ist die Genauigkeit der Methoden in vielen Fällen nicht befriedigend. Dann verfährt man nach den Angaben von Pelet-Jolivet[1]), indem man die Farbstofflösung mit einer anderen, die ein entgegengesetzt geladenes Dispersoid enthält, titriert. Z. B. kann man den Gehalt einer Methylenblaulösung sehr gut ermitteln durch Titration mit einer Kristallponceaulösung, wobei man an einem gewissen Punkt bei dem Tüpfeln auf Filtrierpapier eine farblose Diffusionszone erhält; die bis dahin verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter ist ein Maß für den Farbstoffgehalt der zu untersuchenden Lösung. Über andere Farbstoffpaare siehe z. B. Wo. Ostwald[2]).

In neuerer Zeit bestimmten Bachmann und Brieger[3]) die Oberflächen von Kupfer- und Graphitpulvern durch Farbstoffadsorption. Nach Ansicht der Autoren ist „Methylenblau B G konz." von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dem „Fuchsin Nr. 75" der Höchster Farbwerke vorzuziehen, „da beim Kolorimetrieren der roten Fuchsinlösungen leicht Schwierigkeiten für das Auge auftreten" (? Verf.). Die Autoren verfuhren so, daß sie Kupferfolien in ein großes Glasgefäß mit Nuten, wie man es zum Einstellen photographischer Platten benutzt, einstellten und die Farbstofflösungen einwirken ließen. Soweit die ungenauen Versuchsbeschreibungen, in denen man die Angabe der Adsorptionsdauer, der Farbstoffkonzentration, der Temperatur usw. vermißt, erkennen lassen, glaubten die Autoren, auf Rühren der Flüssigkeit verzichten zu können. Die folgenden Zahlen geben den Versuch von Bachmann und Brieger wieder:

a) Adsorption von Methylenblau an Kupferblech.

1 qcm Kupferblech adsorbierte:

1. $0{,}43 \cdot 10^{-5}$ g Methylenblau
2. $0{,}61 \cdot 10^{-5}$ g „

$0{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Methylenblau im Mittel.

b) Adsorption von Methylenblau an Kupferpulver.

1 g Kupferpulver adsorbierte:

1. 0,00083 g Methylenblau
2. 0,00089 g „
3. 0,0010 g „
4. 0,00085 g „
5. 0,0010 g „

0,0010 g Methylenblau $= 0{,}1 \cdot 10^{-2}$ g im Mittel.

---

[1]) Pelet-Jolivet, Koll.-Zeitschr. 2, 41 (1908).

[2]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Koll., 4. Aufl. (Dresden 1922).

[3]) W. Bachmann und C. Brieger, Koll.-Zeitschr. 36, Zsigmondy-Festschrift, S. 142 (1925); 39, 334 (1926). C. Brieger, Diss. (Hannover 1926).

c) Berechnung der Oberfläche des Kupferpulvers aus diesen Daten.

1 g Kupferpulver adsorbierte im Mittel $0{,}10 \cdot 10^{-2}$ g
1 qcm Kupferblech adsorbierte im Mittel $0{,}50 \cdot 10^{-5}$ g

$$\frac{\text{Gesuchte Oberfläche } X \text{ (Pulver)}}{\text{Bekannte Oberfläche (Blech)}} = \frac{\text{g adsorbierter Farbstoff (Pulver)}}{\text{g adsorbierter Farbstoff (Blech)}}$$

$$\frac{X \text{ qcm}}{1 \text{ qcm}} = \frac{0{,}1 \cdot 10^{-2}}{0{,}5 \cdot 10^{-5}} \text{ g}; \quad X = 200 \text{ qcm}.$$

Die Oberfläche von 1 g Kupferpulver ist also gleich 200 qcm. Da es bekannt ist, daß Körper mit unregelmäßiger Oberfläche (z. B. kantenreiche Stücke) stärker adsorbieren können als solche mit glatter Oberfläche, scheint die strenge Schlußfolgerung auf die absolute Oberflächengröße von Kupferpulvern in der Art von Bachmann und Brieger bedenklich; eine bei diesen Versuchsverhältnissen leicht ausführbare mikroskopische Kontrolle der Adsorptionsmessungen wurde nicht vorgenommen. — Im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen bestimmten die Autoren in analoger Weise die Gesamtoberfläche von Graphitpulvern durch Vergleich der Adsorption an diesen mit derjenigen an Graphitstücken. Würden die Autoren die Vergleichsflächen mikroskopisch betrachtet haben, so würden sie sich von der Unebenheit auch „spiegelblank polierter" Stücke wohl überzeugt haben. Es ist selten angängig, die Oberfläche solcher Stücke nach planimetrischer Ausmessung als „bekannt" anzusehen. Endlich bestimmten die Autoren die Oberfläche eines Kohlepulvers (Darco) durch Vergleich mit der Adsorption an den genannten Graphitstücken. Im Hinblick auf die im weiteren zu besprechende Einwirkung minimaler Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Adsorbentien auf die Adsorption ist dieses Verfahren abzulehnen.

Wie stark kleine Mengen von Verunreinigungen auf die Adsorption einwirken können, zeigen u. a. die Versuche von van der Leeden und Schneider[1]), deren Versuchsanordnung auch ganz allgemein dispersoidanalytisch verwertbar ist. Bei zwei gleichen Kieselsäurepräparaten, deren einem 2,91 % Verunreinigungen zugeführt waren, fanden sie an 1 g des reinen Stoffes 30 mg Farbstoff adsorbiert, an 1 g des verunreinigten dagegen 98 mg Farbstoff! Bei genauem Nacharbeiten einer Angabe Pelet-Jolivets, der für 1 g eines bestimmten Kieselsäurepräparates (mit 15,13 % H_2O) eine adsorbierte Menge von 45,45 mg Methylenblau angab, fanden sie mit einem gleich hergestellten Präparat (15,15 % H_2O) 72,5 mg Methylenblau adsorbiert, also über das Doppelte. „Diese Beispiele erweisen zur Genüge, daß die Resultate der Färbversuche je nach der Menge der der Kieselsäure anhaftenden Fremdstoffe innerhalb sehr weiter Grenzen variieren. Die Vorbehandlung mit Phosphorpentoxyd

[1]) R. van der Leeden und F. Schneider, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 2, 81 (1912).

scheint nach Ebler und Fellner[1]) und Maschke[2]) eine derartige Veränderung der Oberfläche des Kieselsäuregels herbeizuführen, daß dieselbe bedeutend vermindertes Adsorptionsvermögen zeigt." — Die Verfasser zeigten übrigens ferner, daß die Adsorptionsmessung an Böden verschiedener Zusammensetzung Werte liefert, die nicht mit anderen Oberflächenbestimmungsmethoden übereinstimmen, was auch zu erwarten ist, da, wie erwähnt, nur die Adsorptionsmessung an Systemen gleicher chemischer Zusammensetzung dispersoidanalytisch verwertbar ist.

Endlich ist eine außerordentlich interessante Oberflächenmessung durch Adsorption zu erwähnen, die Paneth[3]) und Paneth und Vorwerk[4]) angegeben haben. Hierüber berichtet Liesegang[5]): „Paneth läßt Radiumelemente adsorbieren und bestimmt die Radioaktivität des so behandelten Körpers. Dabei ist Voraussetzung, daß die Oberfläche, die an dem kinetischen Austausch teilnimmt, eine scharf begrenzte Schicht ist und daß nur zwischen ihr und der Lösung ein rasch verlaufender Platzwechsel der Moleküle stattfindet; daß also ein allmähliches Eindringen des radioaktiven Isotops in tiefere Schichten des Salzes, wenn es überhaupt stattfindet, so viel langsamer erfolgt, daß es von dem rasch verlaufenden Oberflächenvorgang unterschieden werden kann. Paneth nimmt an, daß letzterer beim Schütteln von $PbSO_4$ bzw. $PbCrO_4$ mit Lösungen von Thorium B nach 0,5 Minuten beendet ist. ‚Die geringe allmähliche Zunahme der adsorbierten Menge, die auch nach 30 Minuten noch zu beobachten ist, ist wahrscheinlich auch nicht auf das Eindringen von Thorium B in tiefere Schichten des Kristalles zurückzuführen, sondern auf feine Sprünge oder Spalten, in die die Flüssigkeit nur langsam hineindiffundieren kann.' Letztere bedingen auch, daß man bei der mikroskopischen Bestimmung der Oberfläche nur etwa halb so große Werte findet wie bei der radioaktiven Bestimmung. Die Zuverlässigkeit dieser Methode prüfte Paneth[6]) durch mikroskopische Nachmessung der Oberflächen einer Reihe von künstlichen Kristallen. Daneben ergab die Bestimmung der Farbstoffadsorption an solchen ausgemessenen Kristallpulvern eine Bestätigung des Langmuirschen Satzes von einer höchstens monomolekularen Adsorptionsschicht."

In anderer Weise versuchten Hahn und Müller[7]) mittels radioaktiver Messungen die Oberfläche und vor allem die Oberflächenänderung fein verteilter Niederschläge zu studieren. Während die Panethsche Methode absolute Werte der Oberfläche liefert, erhält man nach Hahn jedoch nur relative.

---

[1]) Ebler und Fellner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **75**, 5 (191).
[2]) Maschke, Journ. f. prakt. Chem., 253 (1856).
[3]) F. Paneth, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 113 (1922); **35**, 549 (1922).
[4]) F. Paneth und W. Vorwerk, Zeitschr. f. physik. Chem. **101**, 445 (1922).
[5]) R. E. Liesegang, Kolloidchemie, 2. Aufl., 62 (Dresden 1926).
[6]) F. Paneth und W. Thiemann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **57**, 1215 (1924).
[7]) O. Hahn und O. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 189 (1923).

„Die Methode beruht darauf, daß man den zu untersuchenden Stoffen vor ihrer Fällung eine kleine Menge einer emanierenden radioaktiven Substanz, Radiothor oder Radium oder Thorium X, beimischt und dann das Emanierungsvermögen der Substanz untersucht.

„Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode ist die Annahme, daß die radioaktiven Emanationen als Edelgase den untersuchten chemischen Verbindungen gegenüber keinerlei irgendwie in Betracht kommende Valenzbetätigung aufweisen. (Diese Voraussetzung ist augenscheinlich für die bisher untersuchten Niederschläge erfüllt . . .) Für den Prozentsatz, zu dem die Emanation aus den zu untersuchenden Körpern bei gewöhnlicher Temperatur austritt, kommt dann nur die größere oder geringere Oberflächenausbildung bei sonst gleicher Masse in Frage. Bleibt die Oberfläche gleich groß, so bleibt auch das Emanierungsvermögen gleich groß. Wird die Oberfläche kleiner, schließen sich die Poren durch Schrumpfung oder werden die Kriställchen größer, so sinkt die Emanationsabgabe, weil die Emanation dann nicht mehr so ungehindert nach außen entweichen kann wie vorher.

Der Betrag der entwickelten Emanation läßt sich auf einfache Weise feststellen, und man hat dadurch ein bequemes und recht allgemein anwendbares Mittel zur Prüfung der relativen Oberfläche an der Hand.“

Aus den Werten für das Emanierungsvermögen verschiedener Hydroxyde seien folgende wiedergegeben:

Tabelle 75.

Emanierungsvermögen verschiedener Hydroxyde und Oxyde unter verschiedenen Bedingungen der Herstellung und Aufbewahrung (nach O. Hahn und O. Müller).

Feuchtigkeitsgrad		Be	Al	Fe	Co	Ni
Stark geglüht	—	0,9	3,2	3,0	2,5	2,0
Schwach geglüht	0%	18,0	17,5	18,7	14,6	13,8
	40%	26,2	19,5	20,0	15,3	16,7
	80%	32,0	21,2	28,2	17,2	17,8
	90%	33,1	22,8	29,2	18,7	19,7
Bei 105° getrocknet	0%	48,0	69,6	72,5	35,1	26,4
	40%	55,3	72,1	73,7	38,0	57,0
	80%	57,7	72,5	76,0	48,1	65,5
	90%	61,0	72,8	77,5	57,4	67,2
Bei Zimmertemperatur getrocknet	0%	58,7	71,6	74,1	46,0	38,4
	40%	64,0	75,4	77,4	55,3	57,2
	80%	70,1	76,7	80,3	62,2	73,7
	90%	77,8	77,7	81,9	66,5	77,8

„Aus den Zahlen der Tabelle kann man natürlich über die wirkliche Größe der Oberflächen noch nichts aussagen. Verhält sich das Emanierungs-

vermögen dreier Körper etwa wie 70 : 60 : 50, so heißt das nur, daß die Oberfläche des ersten am größten, die des dritten am kleinsten ist. Durch Bestimmung der wahren Oberflächen einer bestimmten Verbindungsklasse unter verschiedenen Bedingungen, etwa nach dem Verfahren von Paneth, und Ermittlung der entsprechenden Emanierungsvermögen wird man vielleicht eine Eichungskurve aufstellen können, mittels der man später aus dem Emanierungsvermögen und seiner Änderung ohne jede andere Messung die absolute Oberfläche und ihre Veränderung für ein großes Anwendungsgebiet feststellen kann."

Dem besseren Verständnis der Tabelle 75 dienen noch folgende Erläuterungen:

„Die angeführten Zahlen geben das direkt gefundene Emanierungsvermögen wieder. Die Bestimmungen sind alle unter den gleichen Bedingungen und mit ungefähr gleichen Substanzmengen gemacht, also direkt miteinander vergleichbar. Die Werte selbst sind aber alle etwas zu hoch. Dies rührt von der Art der Messungen her, bei denen der außerhalb des Präparates gemessene Anteil der Aktivität günstiger gemessen wurde als der im Präparat verbliebene. Die absolute Emanationsabgabe ist also in Wirklichkeit geringer. Zur Bestimmung absoluter Zahlen wären etwas andere Versuchsbedingungen notwendig gewesen, die aber stärkere aktive Substanzen erfordert hätten. Für den hier angestrebten Zweck war dies nicht notwendig. Alle Messungen, die auf der Tabelle angeführt sind, wurden erst einen Monat nach der Herstellung der Niederschläge vorgenommen, nachdem die Niederschläge selbst unmittelbar nach ihrer Herstellung in dem entsprechenden ‚Hygrostaten' aufbewahrt worden waren."

3. Das Anwendungsgebiet der Adsorption als dispersoidanalytisches Hilfsmittel.

Während man mit den meisten der erwähnten Methoden der Dispersoidanalyse imstande ist, die Teilchengröße eines dispergierten Stoffes mit dem Dispersitätsgrad eines chemisch vollständig anderen zu vergleichen, ist dies bei der Absorptionsmessung fast unmöglich. Die Methode kann nur dazu dienen, die Oberflächen und somit die Teilchengrößen verschieden disperser Systeme der chemisch gleich zusammengesetzten dispersen Phase zu bestimmen; man kann etwa verschiedene Schwefeldispersionen usw. miteinander vergleichen.

Einschränkend ist vor allem hervorzuheben, daß man aus der Oberflächenbestimmung nur dann den Teilchenradius errechnen kann, wenn die Oberfläche glatt ist, d. h. wenn die stets vorhandenen Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenentwicklung kein zu großes Maß annehmen. Sind die Poren in nur ultramikroskopisch sichtbaren Dimensionen, so stören sie relativ wenig, da die Flüssigkeit nicht vollkommen in sie eindringt.

Bachmann und Brieger[1]) versuchen die Unsicherheiten dadurch zu vermeiden, daß sie an größeren Formstücken mit leicht ausmeßbarer Oberfläche den gleichen Adsorptionsversuch anstellen wie an der feindispersen Phase und die erhaltenen Werte zueinander in Beziehung setzen (siehe S. 386). Es bedarf allerdings der Nachprüfung, ob dieses Verfahren angängig ist, da die Oberfläche großer Formstücke ganz anders strukturiert sein kann als die Oberfläche der feinst dispersen Teilchen.

Die von v. Weimarn[2]) wiederholt hervorgehobene Tatsache, daß kristallinische Stoffe gute Adsorbentien für amorphe Substanzen sind und umgekehrt, fand eine Bestätigung durch Überlegungen Volmers[3]), der die Adsorptionserscheinungen, die Paneth (s. o.) beobachtet hatte, physikalisch erklärte. Auf diese Gesetzmäßigkeit muß man Rücksicht nehmen bei der Auswahl eines dispersoidanalytisch geeigneten Adsorbendums.

Wie die anfangs erwähnte Adsorptionsformel in der von Freundlich angegebenen Form zeigt, spielt auch das Volumen des Systems eine Rolle; deshalb ist, ebenso wie die Konzentration der Lösung des Adsorbendums, auch das Volumen bei vergleichenden Versuchen unbedingt konstant zu halten.

Vollständig unmöglich wird die Anwendung der Adsorptionsmessung zur Dispersoidanalyse von Systemen, die neben der zu messenden dispersen Phase noch eine molekular lösliche Phase enthalten, denn sowohl die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) als auch bereits die Anwesenheit von Neutralionen, ja von Nichtelektrolyten, verändert die Intensität der Adsorption durchaus; über die Regeln, nach denen diese Änderung erfolgt, ist man zur Zeit nicht in einem so sicheren Maße orientiert, als daß der hierdurch bedingte Fehler bei dispersoidanalytischen Adsorptionsmessungen eliminiert werden könnte.

β) Das zu dispersoidanalysierende System als Adsorbendum.

4. Ausblick.

Die Versuche von Paneth (s. o.) und von Paneth und Radu[4]) haben ergeben, daß im Gegensatz zu den Ansichten von Polanyi[5]) u. a. mit der Bedeckung des Adsorbens durch eine monomolekulare Schicht zu rechnen ist. Diese Frage ist noch nicht endgültig entschieden (siehe die ausgezeichnete Zusammenstellung bei Liesegang)[6]); auch Wo. Ost-

---

[1]) Nach C. Brieger, Diss. (Hannover 1926).

[2]) P. P. v. Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie, 138 (Dresden 1914).

[3]) M. Volmer, Zeitschr. f. Phys. **9**, 193 (1923).

[4]) F. Paneth und A. Radu, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **57**, 1221 (1924).

[5]) M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 370 (1920).

[6]) R. E. Liesegang, Kolloidchemie, 2. Aufl., 63 (Dresden 1926).

wald[1]) rechnet mit der Möglichkeit dickerer adsorbierter Schichten, wie sie u. a. auch Bartsch[2]) festgestellt hat; weitere Angaben hierüber siehe S. 409, 470.

Die alte Langmuirsche Theorie[3]), die die monomolekulare Adsorptionsschicht fordert, gibt nun in den Fällen, in denen sie gilt, wie in den Beispielen Paneths, die Möglichkeit, eine „Dispersoidanalyse" anzustellen an Systemen, die sonst in bezug auf die räumliche Größe nicht leicht untersuchbar sind, nämlich an echten Lösungen. Die Größe der Moleküle ist in einzelnen Fällen, z. B. bei den Iso- oder Eukolloiden (Stärke usw.), durch Diffusionsmessungen bestimmbar; in den meisten Fällen, wenn die Moleküle unter 1 $\mu\mu$ Größe sind, kommen nur schwierig ausführbare Meßarten, wie die Bestimmung des Kristallgitters, in Frage. Eine wirksame Dispersoidanalyse ist nun möglich, wenn man solche molekulardisperse Systeme an Adsorbentien bindet, deren absolute Oberfläche bekannt ist.

Die Gültigkeit der Langmuirschen Theorie vorausgesetzt, würde die Adsorptionsmessung von Methylviolett und Diamantfuchsin, die Schmidt und Dureau[4]) mit Glaspulver als Adsorbens anstellten, ergeben, daß die Farbstoffmoleküle Parallelepipeda sind. Wegen Einzelheiten der interessanten Untersuchung ist auf das Original zu verweisen.

Auch die Wasserhüllen der Ionen, deren „Dispersitätsgrad" sich der Messung bisher meist entzogen hat (mit Hilfe der Hittorfschen Überführungs- und Diffusionsmessungen ist die Bestimmung jedoch in manchen Fällen gelungen; siehe auch S. 339), würden meßbar werden durch die Verwendung der hydratisierten Systeme als Adsorbenda.

Immerhin ist diese Meßart noch nicht spruchreif, da noch weitere Klärungen zum Problem der Langmuirschen Theorie abzuwarten ist; doch soll dieser „Ausblick" die Möglichkeiten dispersoidanalytischer Methodik mittels Bestimmung des Dispersoids als Adsorbendum in Erinnerung halten.

§ 30. Die dispersoidanalytische Katalysemessung.

1. Theorie.

Eine physikalische Erscheinung, die sich ausschließlich an der Oberfläche einer dispersen Phase abspielt, ist die Katalyse. Man kann sie als eine Folgeerscheinung der Adsorption auffassen, die der Katalyse stets vorausgehen muß (siehe S. 368). Da nun diese mit einfachen Mitteln meßbar ist, ferner ihre Intensität mit zunehmender Oberflächenentwicklung beträchtlich wächst, ergibt sich aus ihrer Messung eine vorzügliche dispersoidanalytische Methode.

---

1) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **32**, 57 (1923).
2) O. Bartsch, Koll.-Zeitschr. **38**, 321 (1926).
3) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1919).
4) G. C. Schmidt und F. Dureau, Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 128 (1924).

Unter Katalyse versteht man bekanntlich die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz eines Stoffes zu einem zunächst langsam oder nur mit unmerklicher Geschwindigkeit reagierenden System, wobei der Stoff nicht mit in Reaktion tritt. Man hat zwei Arten der Katalyse zu unterscheiden, nämlich die homogene und die heterogene oder Kontaktkatalyse. Als Beispiel für homogene Katalyse sei z. B. die von Brode[1]) studierte Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxydes genannt. Diese homogene Katalyse ist dispersoidanalytisch zunächst nicht verwendbar. Anders die heterogene oder Kontaktkatalyse, die darin besteht, daß eine in das reagierende System eingebrachte adsorbierende Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt.

Obgleich bereits Faraday[2]) den Einfluß der Oberfläche erkannte, fehlt es bis heute an quantitativen Messungen über die zahlenmäßige Abhängigkeit der Intensität von der Katalysenwirkung der Oberfläche. Der Zusammenhang mit der Adsorption, den Liesegang[3]) im Anschluß an Messungen von Bancroft[4]) mit den Worten „ohne Adsorption keine Kontaktkatalyse“ ausdrückt — eine Ansicht, die auch Taylor[5]) experimentell belegt —, weist darauf hin, daß eine feste Proportion bestehen müsse. Diese hat bereits der eigentliche Begründer der Lehre von der heterogenen Katalyse, Bredig[6]), aufgefunden; mit Bezug auf die Katalyse der Oxydation des Wasserstoffperoxydes durch kolloides Platin schreibt Bredig:

„Vermindert man die Konzentration des Platins in geometrischer Progression (2 : 1), so sinkt auch die Geschwindigkeitskonstante k_1 der H_2O_2-Katalyse in geometrischer Progression (3 : 1 ungefähr).

„Dies läßt sich durch folgende empirische Formel ausdrücken:

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^b,$$

worin k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen bezüglichen Platinkonzentrationen c_1 und c_2 bedeuten. b ist eine Konstante, die von der Natur des Platinpräparates abhängt und zwischen 1,6 und 1,3 liegt. Die folgenden Tabellen bestätigen die Brauchbarkeit obiger empirischer Formel.“

---

1) J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 257 (1901).
2) M. Faraday, Philos. Trans. 1834.
3) R. E. Liesegang, *Kolloidchemie* 1914—1922, 86 (Dresden 1922).
4) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **21**, 573, 644 (1917); Trans. Amer. Electr. Soc. **36**, 139 (1920); Journ. Ind. Eng. Chem. **14**, 326, 444 (1922).
5) H. S. Taylor, Trans. Amer. Elektr. Soc. **36**, 14 (1920).
6) G. Bredig, Anorg. Fermente, 62 (Leipzig 1901).

Tabelle 76.

Die Abhängigkeit der Katalyse von der Konzentration des Platinsoles I (nach R. Müller von Berneck)[1].

Platinkonzentration in g-Atom pro Liter:	$\frac{1}{9500}$ Pt	$\frac{1}{19000}$ Pt	$\frac{1}{38000}$ Pt
	Platinsol Nr. 4a. $b = 1{,}59$		
k berechnet . . .	—	0,018	0,0061
k beobachtet . . .	0,055	0,019	0,0061
k berechnet . . .	—	0,020	0,0068
k beobachtet . . .	0,061	0,021	0,0075
k berechnet . . .	—	0,021	0,0070
k beobachtet . . .	0,063	0,019	0,0070
	Platinsol Nr. 5. $b = 1{,}33$.		
k berechnet . . .	—	0,022	0,0086
k beobachtet . . .	0,054	0,022	0,0082

Ebenso ergab sich für ein größeres Konzentrationsgebiet und ein drittes Platinsol mit $b = 1{,}58$:

Tabelle 77.

Die Abhängigkeit der Katalyse von der Konzentration des Platinsoles II (nach K. Ikeda).

Platinkonzentration	0,4343 k_1 beob.	0,4343 k_1 ber.
$32 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,115	0,115
$24 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,072	0,074
$16 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,040	0,039
$12 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,024	0,024
$6 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,0084	0,0082
$4 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,0046	0,0043
$3 \cdot 0{,}88 \cdot 10^{-6}$	0,0027	0,0027

Analoge Befunde erhoben Bredig und Reinders[2]) bei der Katalyse mit Goldsolen.

Während diese Zahlen nur mittelbar auf die Abhängigkeit von der Oberflächenentwicklung hindeuten, wird diese bei Veränderungen des Katalysators in bekannter Weise deutlich; Bredig beobachtete z. B. den Einfluß einer kalorischen Vorbehandlung auf die Platinsole; bekanntlich erleiden die meist sehr instabilen Kolloide durch Erwärmen und Kochen (und auch beim Gefrieren) irreversible Zustandsänderungen, die bis zur Koagulation gehen können. „Es war daher auch von vornherein zu erwarten, daß eine längere Vorwärmung des Platinsoles vor seiner Anwendung zur Katalyse seinen Zustand beeinflussen und seine Aktivität herabsetzen würde. Die Erfahrung hat dies völlig bestätigt. So ging durch die $1^1/_2$stün-

---

[1]) G. Bredig und R. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 258 (1899).

[2]) G. Bredig und W. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 323 (1901).

dige Vorwärmung einer mit 0,0005-norm. Essigsäure versetzten Platinflüssigkeit bei 65° deren Aktivität von 24 auf 15 herab. Ebenso ging die Katalyse durch ein 60 Minuten langes Erhitzen eines 0,00005 Pt pro Liter enthaltenden Platinsoles mit 0,0005 Na_2HPO_4 bei 100° von 0,028 auf 0,013 zurück (Müller von Berneck). Im allgemeinen scheint die Schwächung des Platins beim Erhitzen mit Elektrolyten schneller einzutreten als ohne dieselben."

Bereits Spring[1]) hatte den Einfluß von Glaswänden, Luftblasen, also von größeren adsorbierenden Oberflächen, auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxydes erkannt.

Wichtig ist ferner die Untersuchung von Ernst über die Knallgaskatalyse mit kolloidem Platin, bei der er sowohl einen Einfluß der spontanen Koagulation als auch der Elektrolyt-Koagulation feststellte[2]), worüber die folgende Tabelle 78 Auskunft gibt:

Tabelle 78.

Die Einwirkung der zeitlichen und Elektrolyt-Koagulation auf die katalytische Wirkung (nach C. Ernst).

Platinsol		Volumenabnahme des Knallgases in ccm pro 3 Minuten			
		Sol 3 Tage alt	10 Tage alt	17 Tage alt	24 Tage alt
Nr. 2	1/20000 normal	1,42	1,29	1,26	1,23
	1/15000 normal	1,27	1,21	1,17	1,04
Nr. 4	1/15000 normal	1,15	1,09	1,06	0,98
Nr. 3	1/20000 normal	1,30	1,24	1,13	1,10

Elektrolyt	Volumenabnahme in ccm pro Minute	
	ohne Elektrolyt	mit Elektrolyt
NaOH	1,55	0,80
$KMnO_4$	1,98	1,52
Na_2CO_3	1,75	1,37
K_2SO_4	1,95	1,35

Diese Beispiele mögen genügen, den tatsächlich vorhandenen Einfluß der Oberflächenentwicklung und damit der Teilchengröße zu erläutern.

2. Meßmethoden.

In der Literatur finden sich zwei Hinweise auf die Benutzung der Katalysemessung zu dispersoidanalytischen Zwecken: v. Hahn[3]) und van Liempt[4]) berichteten gleichzeitig über technische Dispersoid-

[1]) W. Spring, Bull. Acad. Belge (3) **30**, 32 (1895).
[2]) C. Ernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 453 (1901).
[3]) F.-V. v. Hahn, Wiss. u. Industrie **1**, 90 (1922).
[4]) J. A. M. van Liempt, Koll.-Zeitschr. **32**, 118 (1922).

analysen mit Hilfe der Katalysemessung. Von Hahn schrieb: „Mit großem Erfolg ließ sich die Messung des aus einer Perhydrolmenge entwickelten Sauerstoffvolumens zur Berechnung des Dispersitätsgrades der angewandten Pulver verwenden; jedoch kann man vorläufig die Methode nur zum Vergleich chemisch gleich zusammengesetzter Pulver untereinander verwenden. Für verschiedene feine Tone, Quarze, Bauxite, Ocker, Ruße usw. wurde die Abhängigkeit der zersetzten Wasserstoffperoxydmenge von der Teilchengröße bestimmt.“ Van Liempt untersuchte die Feinheit von Wolframpulvern durch Messung der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an der Oberfläche der Wolframpartikel: „Bei sehr groben Wolframpulvern geht dieselbe sehr langsam vonstatten; bei äußerst feinem Wolfram, sog. schwarzem Wolfram, tritt sofort lebendige Sauerstoffentwicklung ein. Eine allgemeine, für jeden Fall brauchbare Methode kann hier nicht gegeben werden, jeder muß für sich die Variabeln, Temperatur, Konzentration, abgewogene Menge Wolfram, Zusätze (KOH beschleunigt, KCl verzögert) so wählen, daß sie für seinen Spezialfall die besten Dienste leistet. Ich will hier nur ein Beispiel geben, wo die Methode für ziemlich grobes graues Wolfram benutzt worden ist. Das Präparat wurde durch Schlämmen in einem geeigneten Schlämmapparat in fünf Fraktionen zerlegt. Von jeder Fraktion wurde 1 g abgewogen, 50 ccm 0,1 *n* H_2O_2 hinzugefügt und während einer Stunde im Thermostaten bei 20° ruhig stehengelassen. Dann wurde die verbrauchte Menge H_2O_2 durch Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat 0,1 *n* bestimmt. Tabelle 79 gibt die Zahlen wieder.

„Eine Mischung von $^1/_2$ g Fraktion mit $^1/_2$ g schwarzem Wolfram verbrauchte alles H_2O_2.

Tabelle 79.

Korngröße und katalytische Wirkung von Wolframpulver (nach J. A. M. van Liempt).

Fraktionen	ccm 0,1 *n* H_2O_2 zersetzt	Korngröße
I	20,7	
II	23,3	abnehmend ↓
III	24,4	
IV	28,3	
V	32,4	
Blankoprobe	0,0	

„Stellt man die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter H_2O_2 als Funktion der Zeit graphisch dar, so erhält man eine im Anfang nahezu gerade Linie.

„Tabelle 80 gibt die Resultate wieder, welche mit Fraktion I erhalten wurden. (Temperatur 25°.)

Tabelle 80.
Der zeitliche Katalyse-Effekt eines Wolframpulvers (nach J. A. M. van Liempt).

Minuten	Zersetzte ccm H_2O_2
15	10,93
30	21,16
45	31,40
60	38,80
75	41,78

„Man hat also bei Anwendung dieser Methode anfangs eine derartige Kurve selbst zu bestimmen, damit man den Zeitpunkt, wo die Titrierung anzufangen ist, möglichst vorteilhaft auswählt."

Die van Liemptsche titrimetrische Methode ist dann vor allem angezeigt, wenn man nicht allzuviel Bestimmungen gleichzeitig zu unternehmen hat. Die — unveröffentlichte — Methode v. Hahns besteht im Gegensatz zur titrimetrischen Meßart in einer volumetrischen. Die Fig. 138 zeigt die Versuchsanordnung: in einem zweischenkligen Gefäß wird nach dem Temperaturausgleich die zu untersuchende Aufschlämmung durch Kippen mit dem Perhydrol zusammengebracht. Es wird hierauf in dem Zylinder über der pneumatischen Wanne in bestimmten Zeitabschnitten die entwickelte Gasmenge abgelesen. Bei Reihenversuchen ist diese Methode erheblich weniger zeitraubend; die allerdings im Vergleich zur titrimetrischen Methode etwas geringere Genauigkeit ist für dispersoidanalytische Messungen durchaus hinreichend. Von einer Förderung der Katalyse durch Lauge oder Hemmung durch Salzlösung wurde abgesehen, da die Verhältnisse dann gänzlich unübersichtlich gewesen wären.

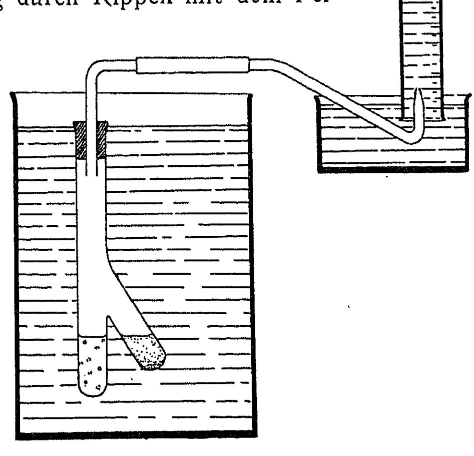


Fig. 138.
Apparatur zur dispersoidanalytischen Katalyse-Messung (F.-V. v. Hahn).
Erklärung im Text.

Die Konzentration der Wasserstoffsuperoxydlösung richtet sich ganz nach dem zu untersuchenden System; während van Liempt 0,1 normales H_2O_2 (= 0,34 %) verwendete, mußte v. Hahn bei den Erdfarbensuspensionen 10 %ige Lösung verwenden.

Nach König[1]) hat Wender[2]) die Korngrößenbestimmung von Getreidemehlen mit der Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt. Er ist der Ansicht, daß die Zersetzung durch katalysierende Enzyme, die vorwiegend in den äußeren Schichten des Kornes enthalten sind, bewirkt wird. Tatsächlich zeigen die angegebenen Zahlen, daß das gröbste (und darum an Teilen der äußeren Schichten reichste) Mehl die höchsten Zersetzungswerte liefert. Die Mengenverhältnisse, mit denen Wender arbeitete, waren: 50 g Mehl, 200 ccm Wasser, 25 ccm 12volumproz. Wasserstoffsuperoxyd. In einer Versuchsreihe an Czernowitzer Dampfmühlenprodukten erhielt er folgende Zahlen:

Weizenmehl Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	7½
Sauerstoff ccm	64	86	92	140	159	164	190	241	243

Nach Bremer[3]) kann man nach diesem Verfahren keine einheitlichen „Sauerstoffzahlen" erhalten, was bei der Labilität der Enzyme nicht verwunderlich ist. — Bei dieser Methode hat man es also mit einer Enzymkatalyse zu tun, deren Effekt der Kontaktkatalyse (Maximum bei hochkolloiden Systemen) entgegengesetzt ist.

Da die Haltbarkeit der Wasserstoffsuperoxydlösungen eine sehr beschränkte ist, muß man stets vor dem Versuch die Lösung neu „einstellen". Diesen Übelstand vermeidet man, wenn man die Zersetzung salzsaurer Chromchlorürlösungen dispersoidanalytisch benutzt, deren Katalyse zuerst Jablczynski[4]) beschrieben hat. Der Verfasser (v. H.) hat (nach unveröffentlichten Versuchen) die Reaktion, für die Peters[5]) die Gleichung

$$2\,Cr'' + 2\,H^{\cdot} = 2\,Cr''' + H_2$$

aufgestellt hat, benutzt, um den Dispersitätsgrad von Rußen zu untersuchen. Die Chromchlorürlösung läßt sich leicht durch Reduktion von Kaliumbichromat, Fällen als Azetat, Aufnehmen in Salzsäure und Abdampfen der überschüssigen Salz- und Essigsäure im Vakuum darstellen. Man ermittelt die Zersetzungsgeschwindigkeit volumetrisch durch Auffangen des gebildeten Wasserstoffes. — Nähere Einzelheiten über die Methodik sind auch bei McBain[6]) beschrieben worden.

Eine andere katalytische Methode, die sich wohl dispersoidanalytisch verwerten lassen würde, ist die Zersetzung von Titansalzen, über die Denham[7]) berichtet hat; es liegen jedoch bisher keine experimen-

[1]) J. König, Unters. landw. u. techn. wicht. Stoffe, 4. Aufl., 326 (Berlin 1911).
[2]) S. Wender, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **10**, 747 (1905).
[3]) W. Bremer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **11**, 569 (1906).
[4]) K. Jablczynski, Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 748 (1908).
[5]) R. Peters, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 217 (1898).
[6]) J. McBain, Diss. (Heidelberg 1909).
[7]) H. G. Denham, Diss. (Heidelberg 1909).

tellen Belege hierüber vor; die Reaktionsgleichung ist analog der Chromoxydation Jablczynskis (s. o.):

$$2\,Ti''' + 2\,H^{\cdot} = 2\,Ti'''' + H_2.$$

Als drittes System, dessen Katalyse sich vielleicht zu dispersoidanalytischen Messungen eignet, ist die Zersetzung des Knallgases zu erwähnen. Zwar glaubt Remy[1]) keinen Anhalt dafür gefunden zu haben, daß bei Platinmetallen der Dispersitätsgrad ohne Einfluß ist, doch erscheint diese Angabe sehr merkwürdig und höchstens für die Remyschen Systeme gültig. — Die Knallgaskatalyse wurde u. a. von Ernst[2]) untersucht. Seine Versuchsanordnung, die schematisch und stark vereinfacht in Fig. 139 wiedergegeben ist, eignet sich wahrscheinlich auch zu

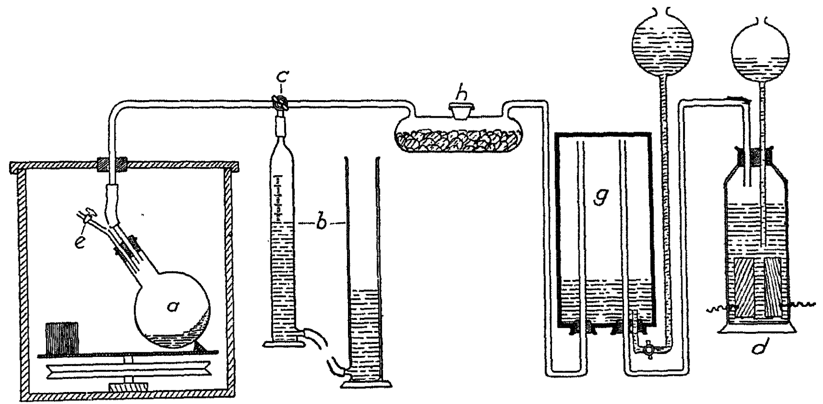


Fig. 139. Die Versuchsanordnung zur dispersoidanalytischen Messung der Knallgaskatalyse (nach C. Ernst).

a = Reaktionsgefäß, auf einer Drehscheibe montiert; *b* = Hempelsche Bürette; *c* = Dreiweghahn; *d* = elektrolytischer Knallgasentwickler; *e* = Abblaserohr; *g* = Gasometer; *h* = Trockengefäß.

dispersoidanalytischen Messungen. *a* stellt das Reaktionsgefäß dar, einen Jenaer Kolben, in den das zu untersuchende System eingefüllt wird. Der Kolben ist so auf einer Rotationsmaschine angeordnet, daß er ohne Torsion des zuleitenden Gummischlauchs rotiert, *b* ist eine Hempelsche Bürette, in der die Volumabnahme bei der Knallgaszersetzung beobachtet wird. Vom Dreiweghahn *c* aus geht eine Rohrleitung zum Gasometer *g* und elektrolytischen Entwicklungsgefäß *d*. Durch wiederholtes Durchleiten wird das Reaktionsgefäß mit Knallgas gefüllt, dann wird nach Schließen des Ausströmhahnes *e* und Umstellen des Dreiweghahnes die katalytische Zersetzung gemessen. Ernst (l. c.) hat die katalytische Wirkung der Platinsole Bredigs untersucht. Es rotierte im Reaktionsgefäß also eine Flüssigkeit; es erscheint indessen möglich, daß man auch pulverförmige Systeme, für die

[1]) K. Remy, zit. n. F.-V. v. Hahn, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, III. Abt., 529.

[2]) C. Ernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 449 (1901).

es, wie erwähnt, sehr wenig dispersoidanalytische Methoden gibt, katalytisch untersuchen kann. Damit das als Reaktionsprodukt auftretende Wasser nicht zur Zusammenballung des Pulvers führt, müßte im Reaktionsgefäß *a* ein kleines Gefäß mit Phosphorpentoxyd oder einem anderen Trockenmittel angebracht werden; auch wäre ein Vortrocknen des Knallgases (Trockengefäß *h*) erforderlich. Wie erwähnt, stehen praktische Erfahrungen über diese Meßart noch aus.

Auch die Apparatur von Larson und Smith[1]), bei der das Knallgas von unten nach oben durch eine Pulversäule tritt, ist evtl. zu dispersoidanalytischen Katalysemessungen solcher Systeme brauchbar, deren disperse Phase weder in Wasser löslich ist, noch beim Feuchtwerden zusammenballt.

3. Die Fehlerquellen.

Auf die Fehlerquellen, die in der spontanen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes liegen, die ein jedesmaliges Neueinstellen der zu zersetzenden Lösung erfordert, sowie auf diejenigen, die in der gasvolumetrischen Analysenart bedingt sind, kann hier nicht näher eingegangen werden.

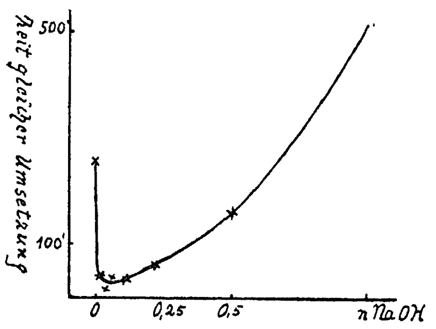


Fig. 140. Der Einfluß der Zugabe von Alkali auf die Katalyse (nach R. Zsigmondy).

Ordinate: Zeit gleicher Umsetzung (reziproke Größe der katalytischen Wirksamkeit).
Abszisse: Konzentration der Natronlauge (in Normalitäten).

Wichtig ist vor allem der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums auf die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung. Wie die Figur 140 zeigt, bewirken nach Zsigmondy[2]) kleine Alkalizugaben eine deutliche Verzögerung, größere dagegen eine starke Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch andere disperse Systeme, z. B. Iridiumsol, fand Brossa[3]), daß umgekehrt Säuren die katalytische Wirksamkeit steigern können. Aus diesem Grunde muß man auf die neutrale Reaktion des Systems großen Wert legen. Da auch Neutralsalze einen Einfluß ausüben (s. van Liempt [l. c.]), kann man in vielen Fällen die Fehlerquelle nicht durch vorheriges Neutralisieren beseitigen, sondern muß eventuell durch Dialysieren usw. die schädlichen Ionen zu entfernen suchen.

Durch Anwesenheit von sog. Katalysatoren-„Giften" bedingte Fehler (siehe z. B. Bredig [l. c.]) werden bei dispersoidanalytischen Messungen der Katalyse kaum zu befürchten sein.

---

[1]) A. T. Larson und F. E. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 349 (1925).
[2]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., 179 (Leipzig 1922).
[3]) G. A. Brossa, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 162 (1909).

§ 31. Die dispersoidanalytische Messung der Adsorptionswärme.

1. Allgemeines über Adsorptionswärme.

Auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Adsorption von Wasser durch trockne Pulver ist Lagergren[1]) zu der Anschauung gekommen, daß für die Adsorptionserscheinungen in wässerigen Lösungen die Fähigkeit des adsorbierenden Pulvers, auf seiner Oberfläche ein Wasserhäutchen zu bilden, von maßgebendem Einfluß ist. Diese Wasserhäutchen befinden sich infolge von Kohäsionskräften in stark komprimiertem Zustand, und die Entstehung dieses Druckes ist als die Ursache für die Wärmeentwicklung, die man beim Benetzen feinverteilter unlöslicher Stoffe in Wasser beobachtet, anzusehen. Da nun die Intensität der Adsorption, wie in § 29 erörtert wurde, in direkter Abhängigkeit von der Oberfläche der Adsorption steht, ist es einleuchtend, daß die Messung der Adsorptions- oder Benetzungswärme als Maß für die Oberfläche und damit für den Dispersitätsgrad experimentell verwendet werden kann.

Mittels einer von Rodewald[2]) angegebenen Benetzungsgleichung kann man aus den Daten, die man mittels Bestimmung der Adsorptionswärme erhält, die Gesamtoberfläche der Teilchen rechnerisch ermitteln. Die Gleichung lautet:

$$\alpha \cdot F = E\,(r - i),$$

worin α die Adhäsionskonstante der zu benetzenden Substanz zur Benetzungsflüssigkeit ist; F die Fläche der zu benetzenden Substanz, E das mechanische Wärmeäquivalent, i die Wärme, welche durch die Adhäsion der Benetzungsflüssigkeit an der Oberfläche der festen Substanz beim Benetzen ausgelöst wird. $(r + i)$ ist die Wärmetönung, die man im Kalorimeter beobachtet. Die einzelne Arbeitsgröße r und i kann man nach anderen Methoden leicht bestimmen; wegen Einzelheiten sei auf eine Veröffentlichung Mitscherlichs[3]) verwiesen. Aus den Tabellen Mitscherlichs ist ein Auszug als Tabelle 81

Tabelle 81. Einfluß des Zerkleinerungszustandes des Bodens auf seine Benetzungskurve (nach A. Mitscherlich).

Trockentage	Grob (mit Steinen)		Grob (ohne Steine)		Auf 1,5 mm gesiebt				Im Mörser zerrieben			
	W in %	r in cal	W in %	r in cal	W in %	r in cal gefunden	r in cal berechnet	Abweichung in %	W in %	r in cal gefunden	r in cal berechnet	Abweichung in %
48	0,000	1,817	0,000	1,852	0,000	1,824	1,824	0,0	0,000	1,820	1,820	0,0
32	0,071	1,604	0,055	1,655	0,044	1,824	1,715	+6,4	0,014	1,820	1,820	+2,1
16	0,067	1,687	0,060	1,751	0,105	1,661	1,576	+5,4	0,065	1,611	1,651	—2,4
(8)	0,571	0,841	0,485	0,954	0,114	1,582	1,555	+1,7	0,103	1,536	1,558	—1,4
	0,387	1,195	0,397	1,213	0,335	1,134	1,137	—0,3	0,293	1,169	1,169	0,0
	0,593	0,807	0,591	0,837	0,370	1,108	1,082	+2,4	0,314	1,141	1,133	+0,7

[1]) Lagergren, zit. nach W. Nernst, Theoret. Chem., 10. Aufl., 134 (Stuttgart 1921).
[2]) H. Rodewald, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 593 (1899).
[3]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. 30, 389 (1902).

wiedergegeben, der zeigt, daß mit wenigen Ausnahmen die Berechnung gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt. Gleichzeitig ist der Einfluß der Zerkleinerung eines Bodens auf seine Benetzungswärme zu ersehen. In der Tabelle bedeutet *w* den Wassergehalt der Probe, *r* hat die oben angegebene Bedeutung.

Das Auftreten einer Benetzungswärme wurde zuerst von Pouillet beobachtet[1]) und zuerst von Mitscherlich[2]) bewußt dispersoidanalytisch verwendet. Zum Teil schon vor diesem haben andere Forscher, wie Stellwaag[3]), Gores[4]), Martini[5]), Ercolini[6]) und andere, die Methode ausgearbeitet: Nach Freundlich[7]) findet sich eine Literaturübersicht bei Schwalbe[8]). In den zitierten Arbeiten finden sich wiederholt Hinweise auf den Einfluß der Oberflächenentwicklung; zu dieser Frage ist besonders wichtig eine Arbeit von Parks[9]), die sich mit der Proportionalität von Benetzungswärme und Grenzflächengrößen beschäftigt; auf die Meßergebnisse wird unter 4 eingegangen werden.



Fig. 141.
Vorrichtung zur Messung der Adsorptionswärme (nach H. Rodewald).
Die Abbildung zeigt nur das Reaktionsgefäß des Eiskalorimeters mit dem angefrorenen Eismantel.

2. Die Apparatur.

Zur dispersoidanalytischen Bestimmung der Benetzungswärme kann man mit besonderem Erfolg eine einfache Apparatur benutzen, die Rodewald[10]) beschrieben hat, um die Benetzungs- und Quellungswärme der Stärke zu messen:

„Zur Wärmemessung diente ein großes Eiskalorimeter. Die Methode des Arbeitens, welche ich befolgte, war folgende: Eine kleine Glasflasche mit hohlem, in einer Röhre endigendem, eingeschliffenem Stöpsel (Fig. 141) wurde mit

---

1) C. Pouillet, Ann. d. Phys. **75**, 356 (1923); zit. n. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 362 (Dresden 1922).

2) A. Mitscherlich, Diss. (Kiel 1898); Journ. f. Landw. **46**, 255 (1898).

3) A. Stellwaag, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **5**, 210 (1898).

4) G. Gores, Philos. Magaz. (5) **37**, 206 (1894).

5) T. Martini, Nuov. Chim. (4) **6**, 58 (1897).

6) L. Ercolini, Nuov. Chim. (4) **9**, 110 (1899); **7**, 396 (1898); Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 523 (1898); **28**, 739 (1899).

7) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 226 (Leipzig 1922).

8) H. Schwalbe, Ann. d. Phys. (4) **16**, 32 (1905).

9) G. J. Parks, Philos. Magaz. (6) **4**, 240 (1902).

10) H. Rodewald, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 198 (1897).

der lufttrocknen Stärke gefüllt und das Gewicht der Füllung festgestellt. Der Wassergehalt der lufttrocknen Stärke wurde dadurch geändert, daß die Glasflasche mit ihrem Inhalt in einem Vakuumexsikkator kürzere oder längere Zeit der Austrocknung ausgesetzt wurde. In längerer Zeit konnte der lufttrocknen Stärke fast alles Wasser entzogen werden, und es waren alle Übergänge und eine genaue Bestimmung des Wasserverlustes möglich.

„Wenn ein bestimmter Trockenzustand, dessen Quellungswärme gemessen werden sollte, erreicht und bestimmt war, wurde der gefettete Stöpsel fest in die Flasche eingedrückt und das offene Ende der Röhre an dem Stöpsel mit einer großen evakuierten Glasglocke in Verbindung gesetzt, um den größten Teil der Luft aus der Stärke zu entfernen. Wenn die Kapillarröhre des Stöpsels nicht sehr eng gezogen ist, so ist es notwendig, in die Luftleitung an einer passenden Stelle eine kapillarverengte Röhre einzuschalten, weil sonst die Luft Stärke mit fortreißt. Nach Ausgleichung des Druckes wurde mit einer Stichflamme die Röhre an der verengten Stelle abgeschmolzen. In diesem Zustande mischt man die Stärke gut und läßt sie einige Tage liegen, damit die ungleichmäßig ausgetrockneten Stellen ihre Dampfspannung ausgleichen.

„Nun verbindet man die Flasche durch dünnen Kupferdraht in nebenstehend illustrierter Weise mit einem Apparat, der aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren hergestellt ist. Die äußere und innere Röhre sind oben und unten, wie aus Fig. 141 hervorgeht, mit Hebeln aus Messing, die mit Siegellack auf die Röhren aufgekittet sind, versehen. Die Röhren sind so lang, daß nach dem Einsetzen des ganzen Apparates in das Eiskalorimeter die beiden oberen Hebel aus denselben hervorragen. Das Eiskalorimeter ist mit destilliertem Wasser gefüllt. Nach dem Einsetzen der Quellflasche muß das Wasser die richtige Höhe haben. Der Verschluß des Eiskalorimeters kann durch Watte oder auch mittels durchbohrten Korks hergestellt werden.

„Nachdem die Temperatur ausgeglichen und der Gang des Kalorimeters bestimmt ist, verschiebt man die beiden Hebel, die aus dem Kalorimeter herausragen, gegeneinander, wodurch die Spitze der Quellflasche abgebrochen wird. Das Wasser dringt sofort in den stark luftverdünnten Raum ein und läßt die Stärke quellen. Wenn die Spitze ziemlich dick ist, schneidet man sie vor dem Einbringen in das Kalorimeter etwas an. Diese Vorrichtung funktioniert sicher und gestattet, die Quantitäten sehr zu variieren. Auch läßt sich die lufttrockne Stärke in der beschriebenen Art ohne merkbare Verluste von Wasser einschließen, was ich noch dadurch konstantierte, daß ich aus dem bekannten Volumen der Quellflasche und der Stärke sowie aus Temperatur und Druckänderung (die beim Evakuieren benutzte Glocke war mit Manometer versehen) die ausgetretene Luftmenge berechnete und durch Wägung der zu beschmelzenden Quellflasche zusammen mit abgezogenem Teil der Röhre die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Gewichtsabnahme nachwies."

Ein sehr einfaches und genaues Kalorimeter wurde neuerdings von Andreß und Berl[1]) beschrieben, die mit Hilfe dieses Apparates die Benetzungswärme von „aktiver Kohle" mit Wasser und organischen Flüssigkeiten untersuchten.

3. Der Wassergehalt des Ausgangsproduktes.

Es ist a priori verständlich, daß die Benetzungswärme ganz verschiedene Werte erreichen wird, je nachdem die disperse Phase, also das Pulver, bereits mehr oder weniger Wasser an der Oberfläche verdichtet hält. Je trockner das Produkt ist, desto höher sind die Werte der Adsorptionswärme. Es ist deshalb erforderlich, von vorgetrocknetem Material auszugehen.

Dieser Umstand ist der größte Nachteil der Dispersoidanalyse mittels Messung der Benetzungswärme, denn die Trocknung eines Pulvers kann eine große Veränderung des Dispersitätsgrades bewirken (siehe S. 28). Die Trocknung kann auf die verschiedenste Weise vorgenommen werden. Am wenigsten bedenklich ist die Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd im Exsikkator, den man am besten evakuiert, da die Trocknungszeit hierdurch erheblich abgekürzt wird. Wie stark der Wassergehalt auf die Benetzungswärme einwirkt, ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen, die die der Benetzungswärme etwa analoge Quellwärme von Stärke als Funktion des Wassergehaltes nach Messungen von Rodewald (l. c.) wiedergibt.

Tabelle 82.
Der Einfluß der Trocknung auf die Quellungswärme (nach H. Rodewald).

Angewandte lufttrockne Stärke	Aus der angewandten Stärke abgetriebene Wassermenge		Quellungswärme pro 1 g lufttrockner Stärke
in g	in g	in %	in Kal.
27,4660	0	0	2,438
25,9675	0,2360	0,909	2,963
15,0735	0,4837	3,209	4,362
15,8535	0,8685	5,479	6,170
17,4478	1,1482	6,582	7,055
15,6040	1,2490	8,004	8,596
13,1741	1,2520	9,504	10,40
16,2750	1,8028	11,077	12,69
15,8900	1,9870	12,504	15,22
13,2511	1,8057	13,627	17,55
15,5455	2,2277	14,330	18,91
15,0293	2,2570	15,020	20,44
12,6056	2,0346	16,141	23,57

4. Messungsergebnisse.

Betrachtet man nun die Zahlenwerte, die die einzelnen Verfasser für die verschiedenen dispersen Substanzen erhalten haben, so fällt zunächst auf, daß das adsorbierte Flüssigkeitsvolumen anscheinend nahezu unabhängig ist sowohl von der Natur der adsorbierenden wie adsorbierten

[1]) K. Andreß und E. Berl, Zeitschr. f. physik. Chem. **122**, 81 (1926).

Substanz; die Zahlen Martinis[1]) schwanken für 25 g adsorbierender Tierkohle oder Kieselsäure nur zwischen 28 und 40 ccm adsorbierten Wassers, Alkohols, Schwefelkohlenstoffs, Äthers, Essigäthers, Benzins (Abegg)[2]).

Die absoluten Werte der Temperaturerhöhung sind in manchen Fällen sehr beträchtlich; so erhielt Martini[3]) für die Adsorption von Äther oder Schwefelkohlenstoff durch trockne Tierkohle bis zu 20° Temperaturerhöhung. Aus diesen Zahlen kann man den Vorteil ersehen, den gerade die Verwendung von organischen Flüssigkeiten mit sich bringt (s. u.); nach dem oben Gesagten ist dagegen in der Menge der aufgenommenen Flüssigkeit kein großer Unterschied gegenüber Wasser zu erwarten. Die Verwendung organischer Flüssigkeiten kann aber vor allem dann ein Vorteil sein, wenn es sich um die Dispersoidanalyse wasserlöslicher Produkte handelt.

Einen Einfluß der Teilchengröße stellte in quantitativer Weise zuerst Gore[4]) fest. Läßt man 50 ccm einer 10%igen Zyankalilösung als Benetzungsflüssigkeit auf 6 g (= 100 grains) groben Quarzsand einwirken, so erhält man nur 0,03° Temperaturerhöhung; verwendet man statt dessen 6 g gefällte Kieselsäure, so erhält man 27,3 mal soviel, nämlich 0,82° Temperaturerhöhung.

Wichtig für die experimentielle Beurteilung der Abhängigkeit der Benetzungswärme von der Gesamtoberflächengröße ist die Untersuchung von Parks[5]), der an gefällter Kieselsäure, Sand und Glaswolle kalorimetrische Messungen anstellte. Die folgende Tabelle 83 zeigt die von ihm

Tabelle 83.
Die Abhängigkeit der Benetzungswärme vom Dispersitätsgrad (nach G. J. Parks).

Nr.	Substanz	Teilchendurchmesser μ	Gesamtoberfläche pro g	Temperatursteigerung	Kalorien pro g Substanz	Kalorien pro qcm der Oberfläche
1	Gefällte Kieselsäure	2,5	10900	0,208	11,4	0,00105
2		2,5		0,192	11,3	0,00104
3		2,5		0,222	11,2	0,00103
4		2,5		0,194	11,5	0,08105
5		4,0	6820	0,136	7,15	0,00105
6	Sand	100	231	0,022	0,24	0,0010
7		100		0,020	0,23	0,0010
8		100		0,020	0,23	0,0010
9		100		0,018	0,23	0,0010
10	Glaswolle	17,5	847	0,010	0,89	0,0011
11		17,5		0,018	0,75	0,0011
12		17,5		0,018	0,92	0,0011

[1]) T. Martini, Nouv. Cim. (4) 7, 296 (1898).
[2]) R. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 739 (1899).
[3]) T. Martini, Nuov. Cim. (4) 6, 58 (1897); ref. in Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 523 (1898).
[4]) G. Gore, Philos. Magaz. (5), 37, 311 (1894).
[5]) G. J. Parks, Philos. Magaz. (6) 4, 240 (1902).

angegebenen Zahlen; die Größe der Teilchen ist mikroskopisch bestimmt worden. Hieraus errechnete Parks die in der 4. Spalte stehende Oberfläche. Auf die experimentellen Einzelheiten der Parksschen Messung kann nicht näher eingegangen werden; das dispersoidanalytisch wichtigste Ergebnis ist die Konstanz der Benetzungswärme pro Einheit der Oberfläche, unabhängig von der stofflichen Natur des Adsorbens.

Es erübrigt sich, anzugeben, daß die absolute Temperaturerhöhung dann die höchsten Beträge erreichen wird, wenn geradesoviel Benetzungsflüssigkeit verwendet wird, wie von dem Adsorbens aufgenommen wird.

5. Die Benetzungswärme bei Verwendung organischer Flüssigkeiten.

Aus den bisherigen Darlegungen geht hervor, daß sowohl die „äußere Oberfläche" eines Teilchens als auch „die innere Oberfläche", d. h. die Oberfläche seiner kapillaren Poren und Spalten, durch die Methode der Benetzungswärme gemessen wird. Letztere ist nun aber bei der Verwendung der Messungsarten zum Zwecke der Dispersoidanalyse unbedingt auszuschalten. Zu diesem Zwecke stellte Mitscherlich[1]) eine Methode auf, die er am Beispiel der Oberflächenbestimmung eines Tonbodens folgendermaßen darlegt:

„Rodewald[2]) fand, daß die Quellungswärme der Stärke unter Petroleumäther so gering ist, daß er den Petroleumäther dazu verwenden konnte, um mit Hilfe desselben das spezifische Volumen der ungequollenen Stärke zu bestimmen. Es schien demnach, als ob die intermizellaren Hohlräume, welche nur noch pro Flächeneinheit für eine Molekülschicht Wasser zugänglich waren, für nicht hygroskopische organische Flüssigkeiten von größerem Molekül, wie z. B. für Petroleumäther, Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, überhaupt nicht mehr zugänglich sind. War dies aber der Fall, so konnte man mit Hilfe einer solchen Flüssigkeit die äußere Oberfläche für sich bestimmen.

„Die einfachste Methode zur Bestimmung der äußeren Oberfläche war somit die Bestimmung der Benetzungswärme, die bei der Benetzung des Bodens mit einer dieser Flüssigkeiten auftrat. Geht nun diese Benetzungswärme der äußeren Bodenoberfläche proportional, so mußten für diese auch genau dieselben Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit haben wie bei der Benetzung des Bodens mit Wasser. Es muß also zunächst die Benetzungswärme abhängig sein von der Adhäsionskonstanten der betreffenden Flüssigkeit zum Boden und von der Größe der Bodenoberfläche. Da sich letztere nun, wie wir dies früher sahen, nach Rodewald aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und einer zu dieser zu addierenden, auf die Fläche senkrecht wirkenden Kraft zusammensetzt, so wird unter sonst gleichen Umständen die Benetzungswärme unter der Flüssigkeit, welche die größte Oberflächenspannung besitzt, die höchsten und somit auch

[1]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 427 (1902).
[2]) H. Rodewald, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 200 (1897).

die sichersten Resultate liefern. Aus diesem Grunde erschien mir das Toluol ($C_6H_5 \cdot CH_3$) am geeignetsten. Ich habe dies daher zu den folgenden Versuchen verwandt. Der Siedepunkt der als „chemisch rein“ bezogenen Substanz war leider nicht konstant. Er lag zwischen 97 und 127° C; der größte Teil siedete bei 99—112° C.

„Wurde nun immer die gleiche Fläche und nicht nur die, welche nicht durch den momentanen Krümelzustand verschlossen war, benetzt, so mußte sich dies zunächst dadurch zeigen, daß die Toluolbenetzungswärme des ganz trocknen Bodens immer konstante Werte ergab. Hier zeigten sich die ersten Schwierigkeiten. Ein sehr strenger Tonboden (aus Java, Nr. 10), welcher im Krümelzustande auf seine Benetzungswärme hin untersucht wurde, lieferte im Eiskalorimeter noch nach 48—72 Stunden geringe Wärmemengen. Bei der Untersuchung des benetzten Materials stellte sich heraus, daß die innersten Kerne der großen Krümel noch nicht vollkommen benetzt waren. Das Toluol war also befähigt, in die Tonkrümel einzudringen; doch war hierzu eine sehr lange Zeit erforderlich. Um diese Zeit nun abzukürzen, mußten die Bodenarten (vornehmlich strenger Ton) im Mörser zerrieben und durch ein Haarsieb durchgesiebt werden. Auf diese Weise erhielt ich dann nach 3—5 Stunden konstante Werte.

„Nachdem somit der Vorversuch geglückt war, mußte festgestellt werden, daß diese Toluolbenetzungswärme auch wirklich der Fläche proportional geht. Da die Ableitungen hier genau die gleichen sind wie bei der Wasserbenetzung, nur mit dem Unterschied, daß nicht ein Wasser- (dw), sondern ein Toluol-Element (dt) die Benetzungswärme (dr) entbindet, so will ich hier auf die früheren Ausführungen verweisen. Das Endresultat ist das, daß, wenn die Toluolbenetzungswärme der Fläche proportional geht, dann die Gleichung für das Toluol (t) Gültigkeit haben muß. Um diese Gleichung $\log(r_0 + i) - \log(r_1 + i) = c(t_1 - t_0)$ experimentell zu beweisen, mußte der vollkommen trockne Boden — Wasser natürlich ganz auszuschließen — zunächst auf verschiedenen Toluolgehalt gebracht werden. Nachdem der Boden daher im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war, wurde er gleichzeitig mit einem Toluolgefäß in demselben Exsikkator von neuem evakuiert. Der Toluoldampf benetzte so den Boden sehr schnell. Die Toluol-Aufnahme wurde in Gewichtsprozenten des trocknen, unbenetzten Bodens festgestellt. Hatte ein Boden mehr Toluol, als erforderlich war, aufgenommen, so konnte man durch Einsetzen von Öl in den Exsikkator oder auch schon bei geringem Überschuß durch längeres Evakuieren den Toluolgehalt herabsetzen.

„Die kalorimetrische Bestimmung mußte bei dem sehr strengen Tonboden bis auf 5 Stunden ausgedehnt werden, welche auch, wie wir später sehen werden, noch nicht immer genügte. Für andere Bodenarten waren 3 Stunden für den Wärmeausgleich ausreichend. Um eine so lange Beobachtungszeit bei nicht zu großem Fehler zu ermöglichen, wurde der Gang des Instruments möglichst gering gemacht.“

Versuche über die Benetzungswärme in den Systemen Kupferpulver — Schmieröl und Graphit — Schmieröl stellten Bachmann und Brieger[1]) an; in den zitierten Arbeiten ist eine wahrscheinlich auch für dispersoidanalytische Messungen brauchbare Apparatur beschrieben.

§ 32. Die dispersoidanalytische Hygroskopizitätsmessung.

1. Theorie.

Eine vielen Körpern gemeinsame Eigenschaft ist die spontane Wasseranziehung aus einem dampfhaltigen Medium; man nennt diese Benetzung unter Kondensation des gasförmigen Wassers zu flüssigem die Hygroskopizität. Selbstverständlich stellt dieser Vorgang einen Spezialfall der Adsorption dar, denn das Wasser wird an der Oberfläche gebunden. Wie jeder adsorptive Vorgang, so mußte auch die spontane Benetzung, die Hygroskopizität, zu einer Bestimmung der Gesamtoberfläche dienen können. Diese Gedanken wurden zuerst von Mitscherlich und Rodewald[2]) in die Praxis umgesetzt. Die Untersuchungen der genannten Verfasser haben dann zu einer wichtigen und viel umstrittenen bodenkundlichen Methode geführt; aber wiederum ist der Dispersoidanalytiker in günstigerer Lage als der Bodenkundler und kann hier, wie bei dem Schlämmverfahren (Seite 282), Methoden mit großem Vorteil benutzen, die für Messungen an dem enorm komplexen System des Erdbodens nicht mit Erfolg verwendbar erscheinen. Über Hygroskopizitätsbestimmung äußert sich Richter[3]), indem er auf die Frage: „Was bezwecken wir (d. h. die Bodenkundler) schließlich mit der ganzen Hygroskopizitätslehre?" folgende Antwort gibt: „Die Größe der gesamten Bodenoberfläche (oder auch der äußeren und inneren) hat zwar einen wissenschaftlichen Wert; für praktische Zwecke ist es aber höchst gleichgültig, ob 1 g Boden eine Oberfläche von 0,013 oder von 966,7 qm hat. Der Hauptwert der Hygroskopizitätslehre liegt in der vielleicht vorhandenen Möglichkeit, Aufschluß zu bekommen über die Art und Größe der Bodenteilchen, welche wegen ihrer Kleinheit durch die mechanische Bodenanalyse nicht mehr erfaßt werden können, sowie über deren Verhalten in physikalischer Beziehung."

Darüber, daß die Messung der Gesamtbodenoberfläche für praktische Zwecke überflüssig sei, läßt sich allerdings auch eine andere Meinung vertreten, wozu aber an dieser Stelle nicht der Platz ist.

Je feiner also die Teilchen sind, desto größer ist die angezogene Wassermenge; die Kolloide müßten also die größte Hygroskopizität haben. In der

---

[1]) W. Bachmann und C. Brieger, Koll.-Zeitschr. **36**, Zsigmondy-Festschrift; S. 142 (1925). C. Brieger, Diss. (Hannover 1926).

[2]) H. Rodewald, Landw. Vers.-Stat., 433 (1903).

[3]) G. Richter, Int. Mitt. f. Bodenkunde **6**, 345 (1916).

Tat schloß Novák[1]), daß die Messung der Hygroskopizität vorwiegend einer Messung des kolloiden Anteils einer Bodenprobe gleichkomme, und führt zum Beweis hierfür folgende Zahlen an: Quarzsand zieht 0% Wasser an, reines Kalziumkarbonat 1%, Kaolin 5%, kolloide Stoffe 40—60%. Aber nicht nur in qualitativer Hinsicht ist ein Zusammenhang zu erkennen, sondern nach den Ausführungen von Rodewald und Mitscherlich (l. c.) kann man auch zu absoluten Zahlen der Gesamtoberfläche kommen. Allerdings muß man hierzu Annahmen machen, deren allgemeine Gültigkeit durchaus zu bezweifeln ist.

Die Berechnung der Absolutwerte für die Gesamtoberfläche setzt voraus, daß die Dicke der Adsorptionsschicht bekannt ist. Wie auf Seite 391 dargelegt ist, ist dies nun keineswegs der Fall. Mitscherlich setzte 1901[2]) eine monomolekulare Bedeckung, 1920[3]) eine Bedeckung mit zehn Molekülschichten (nach Ehrenberg)[4]) voraus. Leider sind dem Verfasser die dazwischenliegenden Arbeiten Mitscherlichs nicht zugängig, denn es wäre interessant, die Zwischenwerte kennenzulernen. Vielleicht entsprechen diese den Angaben Bakkers[5]), der 5—7 Schichten annimmt, oder Hatscheks[6]), der auf 0,87 μ Dicke der adsorbierten Wasserschicht schließt. Damit die 1901 aufgestellte Hygroskopizitätsformel 1920 noch stimmt, führte Mitscherlich den Faktor $^1/_{10}$ ein; immerhin ein einfaches Verfahren! Legt man die Messungen Vagelers zugrunde, so empfiehlt sich der Faktor $^1/_{200}$, da dieser[7]) eine zweihundertfache Molekülschicht annimmt. Trotz der schweren Bedenken, die man auf Grund der dargelegten Verhältnisse haben muß, sei aus der Arbeit Mitscherlichs von 1901 folgende Rechnung angeführt: „Da die Hygroskopizität W_H angibt, wieviel Gramm Wasser die Bodenfläche einmal bedecken, das Wassermolekül aber nach Nernst[8]) ein Gewicht von $8{,}3 \cdot 18 \cdot 10^{-22}$ mg besitzt, so kann man berechnen, wieviel Wassermoleküle die Oberfläche des Bodens bedecken. Denkt man sich nun die Form des Wassermoleküls kubisch, und zwar so, daß es mit der einen Fläche an der des Bodens anliegt und daß somit das Wasser den Boden in einem kontinuierlichen Häutchen von der Dicke der Seite eines solchen Würfels überzieht, so folgt für die Fläche F des Milligramm Bodens folgender Wert:

$$F = \frac{W_H}{\sqrt[3]{8{,}3 \cdot 18 \cdot 10^{-22}}} \text{ qmm.“}$$

[1]) W. Novák, Landw. Jahrb. **50**, 449 (1926).
[2]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 403 (1901).
[3]) A. Mitscherlich, Bodenkunde, 3. Aufl., 76 (Berlin 1920).
[4]) P. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 268 (Dresden 1918).
[5]) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. **86**, 129 (1914).
[6]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **11**, 288 (1912).
[7]) P. Vageler, Fühlings Landw. Ztg., 78 (1912).
[8]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 394.

Mitscherlich macht also drei unbeweisbare Annahmen:

1. Das Wassermolekül ist kubisch,
2. die Wassermolekülwürfel liegen dicht, Fläche an Fläche, aneinander,
3. die Bedeckung ist einschichtig.

Wenn er nun noch die Hygroskopizitätsmessung, wie später zu erörtern ist, über 10%ige Schwefelsäure vor sich gehen läßt, erhält er volle Übereinstimmung mit den Oberflächenwerten, die er aus der Benetzungswärme berechnet; dies ist nur dann denkbar, wenn sich die Fehler so kompensieren, daß tatsächlich die richtigen Werte erhalten werden.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß die Bestimmung der Hygroskopizität zur Berechnung der absoluten Gesamtoberfläche durchaus abzulehnen ist; für relative Messung dieser und somit des Dispersitätsgrades ist sie indessen wohl brauchbar.

2. Die Methodik.

Es ist für die Berechnung der Hygroskopizität selbstverständlich nicht gleichgültig, in welchem Feuchtigkeitszustand das zu untersuchende System bei Beginn der Messung vorliegt. Mitscherlich gab zuerst an, daß das Material möglichst absolut trocken sein müsse. Diese Trocknung kann man auf verschiedene Weise ausführen. Man kann z. B. im Exsikkator über einem Trocknungsmittel (evtl. im Vakuum) trocknen, oder man kann das Material erhitzen. Rodewald und Mitscherlich[1]) untersuchten die Trocknungsarten vergleichend und erhielten folgende Zahlen, wobei unter Hygroskopizität die Wasseraufnahme über 10%ige Schwefelsäure innerhalb 5 Tagen verstanden ist.

Tabelle 84.
Der Einfluß der Trocknung auf die Hygroskopizität (nach H. Rodewald und A. Mitscherlich).

Strenger Tonboden				Tiefland Moorboden		Milder Lehmboden	
Trocknung bei	Hygroskopizität	Trocknung bei	Hygroskopizität	Trocknung bei	Hygroskopizität	Trocknung bei	Hygroskopizität
98° C	20,97	161° C	23,20	121° C	18,20	122° C	2,74
107	21,37	171	23,69	139	18,93	141	2,87
114	21,68	181	23,99	157	19,74	158	2,96
140	22,93	181	23,99			171	3,07
141	22,90	261	24,34				
160	23,49	201	24,34				
Im Vakuum über P_2O_5			23,63		18,88		3,00
Das entspricht einem Trocknen bei		168° C		136° C		161° C	

[1]) H. Rodewald und A. Mitscherlich, Landw. Vers.-Stat. 59, 440 (1903).

Es ist also die Trocknung über Phosphorpentoxyd sicher der Hitzetrocknung vorzuziehen.

Nach seinen neueren Auffassungen (1920) verwendet Mitscherlich (l. c.) lufttrocknes Material und bestimmt in einer getrennten Probe den Wassergehalt. Dies hat den großen Vorteil, daß man die mit der Trocknung unvermeidlich verknüpfte Veränderung des Dispersitätsgrades vermeidet, die u. a. Ehrenberg und Pick[1]) nachgewiesen haben. Die von diesen vorgeschlagene Verwendung frischen Bodens ist aber nach Mitscherlich und Floess[2]) ebenfalls nicht zu empfehlen, denn es „treten bei den Beobachtungen grobe Fehler auf, welche bereits zu verschiedenen unrichtigen Schlußfolgerungen geführt haben" (z. B. bei Czernak)[3]), „da es nicht möglich ist, das kapillar gebundene Bodenwasser durch den Dampfungsausgleich über 10%ige Schwefelsäure völlig aus dem Boden zu entfernen".

Das Material wird nun in einer flachen Glasschale, deren Gewicht (inklusive aufgeschliffener Glasplatte) bekannt sein muß, ausgebreitet und in einen Vakuum-Exsikkator gestellt, in dem sich ca. 10%ige Schwefelsäure befindet. Nach 2—3 Tagen ersetzt man die Schwefelsäure durch genau 10%ige und pumpt den Exsikkator wiederum aus. Nach 5—6 Tagen wird das Material gewogen. Bezeichnet man die Tara (Schälchen + Deckelplatte) mit a, Tara + Boden + hygroskopisches Wasser mit b und Tara + trocknen Boden mit c, so erhält man die Hygroskopizität W nach der Formel

$$\frac{(h - c) \cdot 100}{c - a} = W.$$

Die Anwendung von 10%iger Schwefelsäure soll nach König[4]) die Werte liefern, die denen aus den Benetzungswerten folgenden entsprechen. Also, man hat es mit einer vierten willkürlichen Anordnung zu tun, deren Bedenklichkeit schon oben dargelegt wurde. Die Anwendung von Wasser als Exsikkator-Flüssigkeit verbietet sich wegen der Möglichkeit der Kondensation.

3. Messungsergebnisse.

Richter[5]) stellt die Zahlenwerte, die Mitscherlich[6]) und Breitenbach[7]) an verschiedenem Material erhalten haben (s. Tab. 85), einander gegenüber.

Da die Bodenproben durchaus nichts Definiertes sind, ist der Kritik Richters, der aus diesen Zahlen die Ungenauigkeit des Verfahrens der

[1]) P. Ehrenberg u. H. Pick, Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen, 43, 39 (1911).
[2]) E. Mitscherlich und R. Floess, Int. Mitt. f. Bodenkunde 4, 463 (1912).
[3]) W. Czernak, Diss. (Breslau 1911).
[4]) J. König, Unters. landw. u. techn. wichtiger Stoffe, 4. Aufl., 77 (Berlin 1911).
[5]) G. Richter, Int. Mitt. f. Bodenkunde, 6, 340 (1916).
[6]) A. Mitscherlich, Bodenkunde, 2. Aufl., 340 (Berlin 1915).
[7]) R. Breitenbach, Diss. (Königsberg 1911).

Hygroskopizitätsmessung ableitet, nicht zuzustimmen, im Gegenteil ergeben diese Proben doch eine ganz gute Übereinstimmung.

Tabelle 85.
Die Hygroskopizität verschiedener Böden (nach A. Mitscherlich und nach R. Breitenbach).

	Hygroskopizität in Gewichtsprozenten	
	nach Mitscherlich	nach Breitenbach
Sandboden	0—1,1	1,5—3
Lehmiger Sandboden	1,3—1,4	3,5—5
Sandiger Lehmboden	1,6—2,1	
Milder Lehmboden	3,0	5—6,5
Strenger Lehmboden	6,5	9,5—11,5
Strenger Tonboden	14,0	11,5—19,5
Strenger Tonboden aus Java	23,8	

Die Genauigkeit geht z. B. auch aus einer Bemerkung Nováks[1]) hervor, der bei je zwei getrennten Versuchsreihen für eine Bodenprobe 5,18 und 5,21 % erhielt, für eine andere 7,06 und 6,99 % usw.

Atterberg publizierte eine Zusammenstellung[2]) von Korngröße und Hygroskopizität, die in folgender Tabelle wiedergegeben ist:

Tabelle 86.
Korngröße und Hygroskopizität I (nach A. Atterberg).

Körnung mm	Nach 2 Wochen in Zimmerluft bei 10° %	In Glasglocken über Wasser bei 16° nach 2 Tagen %	nach 9 Tagen %
0,05 —0,02	0,00	0,10	0,14
0,02 —0,01	0,03	0,15	0,23
0,01 —0,005	0,05	0,17	0,25
0,005—0,002	0,07	0,26	0,37
0,002—0,001	0,15	0,84	1,01

Endlich mögen zwei Zusammenstellungen Nováks[3]) folgen, die zeigen, daß die Hygroskopizitätswerte nicht genau mit dem Prozentgehalt an feindispersem Anteil (abschlämmbar nach Schöne) übereinstimmen.

Hygroskopizität	0,91	1,40	4,03	4,74	5,30	5,45	7,02	8,65	9,90	10,31 %
Abschlämmbare Teile	8,44	17,28	49,92	41,74	39,64	38,08	47,88	73,90	65,22	81,72 %

Ferner untersuchte Novák (l. c.) den Zusammenhang zwischen der Korngrößenbestimmung nach Kopecki und der Hygroskopizität. Die folgende Tabelle gibt einen Teil seiner Meßwerte wieder:

[1]) W. Novák, Landw. Jahrb. **50**, 447 (1916).
[2]) A. Atterberg, Landw. Vers.-Stat. **69**, 103 (1908).
[3]) W. Novák, Landw. Jahrb. **50**, 451 (1916).

Tabelle 87.

Korngröße und Hygroskopizität II (nach W. Novák).

Nr. der Bodenprobe	Hygroskopizität in %	Mechanische Analyse					Pedologische Charakteristik
		Korngröße				Rohton n. Atterberg	
		unter 0,01 cm	0,01 bis 0,05 cm	0,05 bis 0,1 cm	0,1 bis 2,0 mm		
1	0,91	8,44	0,78	2,28	88,50	2,79	Schwach toniger Sand
2	1,40	17,28	4,70	2,62	75,40	12,84	Weißer toniger Sand
3	2,15	24,00	26,80	6,86	42,34	7,12	Lichtgrauer sandiger Lehm
4	2,18	16,14	9,00	6,94	67,92	6,76	Brauner toniglehmiger Sandboden
5	3,13	23,46	18,12	8,34	50,08	8,96	Grauer lehmiger Sand
6	3,34	43,00	32,92	6,84	17,24	12,60	Lichtgrauer diluvialer Lehm
7	4,03	40,92	25,94	13,86	10,28	12,50	Gelber diluvialer Lehm
8	4,74	41,74	11,50	10,58	36,18	16,84	Brauner toniglehmiger Sandboden
9	5,20	45,12	39,42	6,44	9,02	14,63	Dunkelgrauer diluvialer Lehm
10	5,30	39,64	38,30	16,28	5,78	16,22	Gelber diluv. Lehm mit 11,2% $CaCO_3$
11	5,45	38,08	16,92	6,96	38,04	16,64	Brauner toniglehmiger Sandboden
12	5,74	41,22	45,58	7,66	5,54	13,72	Dunkelgrauer Lehm
13	5,75	37,54	18,50	5,22	38,74	12,86	Dunkler toniglehmiger Sandboden
14	6,08	42,48	38,26	9,70	9,56	14,64	Dunkelgrauer Lehm
15	6,69	38,22	43,16	13,46	5,16	15,82	Dunkelgrauer Lehm
16	7,02	47,88	22,74	24,52	4,86	29,26	Weißer Mergel mit 23,4% $CaCO_3$
17	7,42	44,12	45,20	5,56	5,12	18,11	Dunkler humoser Lehm
18	7,74	48,10	26,20	17,08	8,62	25,68	Grauer mergelartiger Lehm
19	8,06	59,44	13,50	5,04	24,02	28,64	Dunkelgrauer toniger Boden mit Sand
20	8,65	73,90	0,74	6,54	18,82	45,63	Gelber Tonboden
21	8,88	38,92	30,36	6,08	24,64	17,18	Schwarzer sandiger Lehm
22	8,89	68,18	10,76	3,50	17,76	34,05	Grauer Tonboden
23	9,90	65,22	20,52	6,98	4,28	36,49	Weißer toniger Boden
24	10,31	81,72	9,78	3,62	4,88	43,35	Grauer Ton
25	10,90	54,20	33,64	5,84	6,32	26,10	Schwarzer toniglehmiger Boden
26	15,52	71,38	19,10	6,96	2,56	42,32	Schwarzer Tonboden
27	17,77	93,22	4,88	1,76	0,14	80,19	Graugrüner strenger Letten

Die Zahlen geben immerhin einen Anhaltspunkt dafür, daß die Hygroskopizitätsbestimmung wohl geeignet ist, dispersoidanalytische Aufschlüsse zu liefern; allerdings fehlt bisher eine Untersuchung an einem System, das eine chemisch definierte disperse Phase enthält, denn alle Untersuchungen an Bodenproben sind nicht ohne weiteres auf andere disperse Systeme zu übertragen.

4. Die Verdunstungsgeschwindigkeit.

Als reziproker Vorgang der Hygroskopizität ist die Verdunstungsgeschwindigkeit aufzufassen. Schübber[1]) spricht von der wasseranhaltenden Kraft eines Bodens. Unter gleichen äußeren Verhältnissen hängt die Verdunstungsgeschwindigkeit vor allem von der Bodenoberfläche ab. Hierzu kommt die Wasserleitfähigkeit (§ 40) und die Dichte der Lagerung (§ 33). Diese beiden physikalischen Eigenschaften hängen ihrerseits ebenfalls von

[1]) Schübber, Grundsätze der Agrikulturchemie, 2. Aufl., 76 (Leipzig 1830).

der Teilchengröße ab. Es ist daher wohl anzunehmen, daß aus Messungen der Verdunstungsgeschwindigkeit eine brauchbare dispersoidanalytische Methode ausgearbeitet werden kann.

Zahlen über die Abhängigkeit der Wasserabgabe (Verdunstung) von der Korngröße publizierte Esser[1]). Er fraktionierte Quarzsand durch Aussieben, sättigte jede Fraktion für sich mit Wasser, indem er von unten nach oben Wasser in die in größeren Gefäßen befindlichen Proben aufsteigen und das überschüssige Wasser abtropfen ließ, hiernach standen die Proben in Zimmerluft. In verschiedenen Versuchsreihen erhielt er folgende Verdunstungsmessungen in Gramm pro 1000 qcm.

Tabelle 88.
Die Abhängigkeit der Verdunstung von Wasser aus Quarzsand von dessen Korngröße (nach C. Esser).

Versuch Nr.	Verdunstungszeit	Korngröße in mm							
		0,0 bis 0,071	0,071 bis 0,114	0,114 bis 0,171	0,171 bis 0,25	0,25 bis 0,5	0,5 bis 1,0	1,0 bis 2,0	Gemisch aller Fraktionen
I	12 Tage	3428	3588	3359	5249	2865	2551	1259	2219
II	31 Tage	13860	13944	13394	13267	11935	4135	3073	13265
III	19 Tage	3283	3307	3007	2797	2487	1964	707	2242
Wassergehalt in %:		38.44	38,71	35,86	35,41	31,33	31,31	21,28	23,29

Man sieht aus diesen Zahlen, daß das Maximum der Verdunstung bei einer bestimmten Korngröße (0,071—0,114 mm) liegt und daß sie von da an nach den feiner dispersen und den gröber dispersen Fraktionen abnimmt. Dies läßt sich nicht daraus erklären, daß die Fraktionen etwa verschieden viel Wasser aufnehmen, denn die in der letzten Reihe angegebenen Wassergehaltswerte differieren nicht erheblich.

An einem anderen Material hatte schon vorher Johnson[2]) Untersuchungen über die Abhängigkeit der Verdunstung von der Teilchengröße ausgeführt. Die Tabelle 89 gibt die Ergebnisse einiger Versuchsreihen wieder, die er mit verschieden dispersem Schmirgel angestellt hat (S. 415).

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß bei mittlerem Dispersitätsgrad das Maximum der Verdunstung liegt.

Selbstverständlich kommt es auch bei diesen Untersuchungen auf die Packungsdichte der Pulver an. Wollny[3]) zeigte, daß die Verdunstung um so größer ist, je fester die Proben zusammengedrückt sind, da durch diese Maßnahme die Bewegung des Wassers von den tieferen Schichten in die Oberfläche erleichtert wird.

[1]) C. Esser, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 7, 1 (1884).
[2] S. W. Johnson, Annual Rep. of the Connecticut agric. Exp. Stat. 1878, New Haven 1879, 83, Zit. n. Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphys. 2, 347 (1879).
[3]) E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 5, 34 (1882).

Tabelle 89.
Verdunstung und Dispersitätsgrad bei Schmirgel (nach S. W. Johnson).

Bezeichnuug des Schmirgels	Versuch Nr. . . .	VII a	VII b	VIII	IX	X	XI
	Dauer des Versuches	12 Tage	30 Tage	83 Tage	41 Tage	71 Tage	9 Tage
	Höhe der Pulverschicht	35,6 cm	35,6 cm	35,6 cm	17,8 cm	17,8 cm	17,8 cm
46	0,32—0,51 mm (Δ = 0,36 mm)	49,36	66,96	40,27	—	—	—
54	0,28—0,44 mm (Δ = 0,36 mm)	—	—	138,38	188,17	266,66	142,82
80	0,17—0,32 mm (Δ = 0,23 mm)	91,16	109,03	155,09	192,83	278,32	147,09
100	0,09—0,25 mm (Δ = 0,14 mm)	—	—	150,64	193,62	327,76	148,11
Staub [illegible]0	0,17 mm (Δ = 0,08 mm)	83,22	131,56	144,65	210,41	344,42	135,70

§ 33. Die dispersoidanalytische Messung der Raumerfüllung.

1. Allgemeines.

In der neuen Ausgabe des Deutschen Arzneibuches (D. A. B. VI) sind erstmalig zwei Präparate von Calcium carbonicum praecipitatum offizinell geworden, deren eines mit dem Zusatz „pro usu externo" versehen worden ist; dieses Präparat dient zur Herstellung von Zahnpulvern und Pasten. Das Arzneibuch schreibt vor, daß von diesem Präparat 25 g mindestens 65 ccm Volumen einnehmen müssen.

Mit diesen Worten ist eine dispersoidanalytische Methode erstmalig amtlich anerkannt worden, die im Gebrauch der Industrie-Laboratorien sich schon seit langer Zeit großer Beliebtheit erfreut; Bachem[1]) allerdings bezeichnet die Probe als „etwas ungenau und unwissenschaftlich".

Die Methode beruht auf der Erfahrungstatsache, daß ein gegebenes Gewicht eines pulverförmigen Materiales meist um so mehr Raum einnimmt, je feiner die Korngröße ist. Zunächst ist dies deshalb verwunderlich, weil ein gegebenes Volumen (z. B. ein Würfel) von einer Masse kugelförmiger Teilchen theoretisch immer zu einem bestimmten Prozentsatz (im angeführten Beispiel 52,36%) erfüllt wird, unabhängig von der Zahl (und der dazu im umgekehrten Verhältnis stehenden Größe) der Kugeln. Natürlich liegen die Verhältnisse ganz anders bei unregelmäßig geformten Teilchen und bei nicht absolut isodispersen Systemen; falls man ein di-isodisperses System hat, d. h. ein Pulver, dessen Teilchen zwei in sich isodispersen Frak-

[1]) C. Bachem, Münch. med. Wochenschr. 73, 2077 (1926).

tionen angehören, so wird selbstverständlich bei kugelförmigen Teilchen dann eine besonders dichte Packung zu erzielen sein, wenn die feineren Teilchen gerade $^1/_6$ des Radius der größeren haben, da sie sich dann in den Zwischenräumen der letzteren unterbringen lassen usf.

Man kann zur Erklärung die Tatsache heranziehen, daß die Teilchen — besonders wenn sie ein niederes spezifisches Gewicht haben, von dem ja ceteris paribus die Auswirkung der Gravitation abhängt — nicht mit ihrer Masse aufeinanderliegen, sondern daß sich kapillare Luftmäntel um jedes Teilchen befinden. Die Gesamtsumme der adsorbierten Luftschicht, die die Größe des Schüttvolumens beeinflußt, ist natürlich bei feindispersen Systemen erheblich größer als bei gröber dispersen, denn sie wächst mit steigender Oberflächenentwicklung. Letztere aber wächst im Kubus, wenn der Radius der Teilchen im Quadrat zunimmt. Dies hat zuerst Wo. Ostwald durch die auf S. 369 wiedergegebene Tabelle anschaulich gemacht[1]).

Daß tatsächlich die Adsorption von Luft die Höhe des Schüttvolumens bestimmt, zeigte Spring[2]) auf experimentellem Wege: Ein bestimmtes Gewicht Sand erfüllt beim Niederfallen in einen Zylinder diesen bis zu einer Höhe von 240 mm; durch Zusammenrütteln sank die Sandsäule auf 200 mm zusammen. Wenn Spring die Schüttung jedoch im luftleeren Raum vornahm, so erhielt er sofort 192 mm Höhe, und diese ändert sich beim Zusammenrütteln nicht. Hieraus ist schon die Bedeutung der adsorbierten Luftschichten ersichtlich; sie geht noch aus einem weiteren Versuch Springs hervor: Wenn man die zusammengerüttelte, in Luft geschüttelte Sandsäule, die noch um 8 mm höher war als die im luftleeren Raum hergestellte, erwärmte, so beseitigte man die adsorbierte Luftschicht und erhielt genau dieselbe Höhe der Sandsäule (192 mm), wie die Schütthöhe bei dem Versuch im luftleeren Raum betrug. — Man sieht aus diesen Versuchen, daß die adsorbierte Luftschicht sich wohl zum Teil, aber nicht vollständig durch Druck beseitigen läßt; dies zeigte schon 1863 eine ausgedehnte Untersuchung von Voigt[3]). Über diese Fragen siehe auch Ehrenberg[4]).

Analoge Gedankengänge, wie sie Spring für Aerosole (Pulver in Luft) aufgestellt hat, lassen sich natürlich auch für Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel aufstellen. In diesem Falle handelt es sich dann nicht um Gashüllen, sondern um Flüssigkeitshäute, die sich zwischen den Teilchen befinden und diese nach Maßgabe ihrer Dicke voneinander entfernt halten.

Es ist nun darzulegen, welche Methoden zur Bestimmung der Raumerfüllung zu dispersoidanalytischen Messungen in Frage kommen. Wie erwähnt, kann man entweder in Luft oder in Flüssigkeiten die Bestimmung ausführen. Im folgenden wird die erstgenannte Meßart als Bestimmung des

---

1) Wo. Ostwald, Welt d. vern. Dimensionen, 5. Aufl., 101 (Dresden 1921) u. a. a. O.

2) W. Spring, Bull. Soc. Belg. Géol. **17**, Mém. 23 (1903).

3) W. Voigt, Ann. d. Phys. u. Chem. **255**, 42 (1883).

4) P. Ehrenberg, Bodenkolloide, 3. Aufl., 252 (Dresden 1922).

„Schüttvolumens“, die letztgenannte als Bestimmung des „Sedimentvolumens“ aufgeführt. Es ist durchaus erforderlich, eine einheitliche Nomenklatur beizubehalten. König[1]) versteht z. B. unter Volumengewicht bei Getreideproben die reziproke Angabe des Schüttvolumens, bei Bodenproben die des Sedimentvolumens. Jedoch nicht nur aus diesem Grunde empfiehlt es sich, auf den Ausdruck „Volumengewicht“ zu verzichten; nach den Erfahrungen des Verfassers wie auch anderer (z. B. Heblers[2])) hat man dauernd mit der Verwechslung mit dem spezifischen Gewicht zu kämpfen; noch jetzt werden im Handel vielfach Materialien nach spezifischem Gewicht angeboten, worunter das Volumengewicht verstanden ist. Auch die Bezeichung „levissimum“ für höchstdisperse Produkte ist irreführend.

In bodenkundlichen Arbeiten findet man vielfach die Bezeichnung der Luft- bzw. Wasserkapazität von Böden als ein Maß für die Korngröße angegeben. Im wesentlichen handelt es sich um die gleiche Erscheinung wie die bei der Bestimmung des Schütt- bzw. Sedimentvolumens vorliegende. Abweichende Bestimmungen und Meßmethoden sind sub 6 zusammengestellt.

2. Die Meßarten des Schüttvolumens.

Zur Bestimmung des Schüttvolumens kann man verschiedene Methoden anwenden. Für Messungen großer Mengen Bodenproben, Pulvern usw. kann man sich mit Vorteil des Apparates der ehemaligen Kaiserlichen Normal-Eichkommission bedienen[3]), den Fig. 142 darstellt.

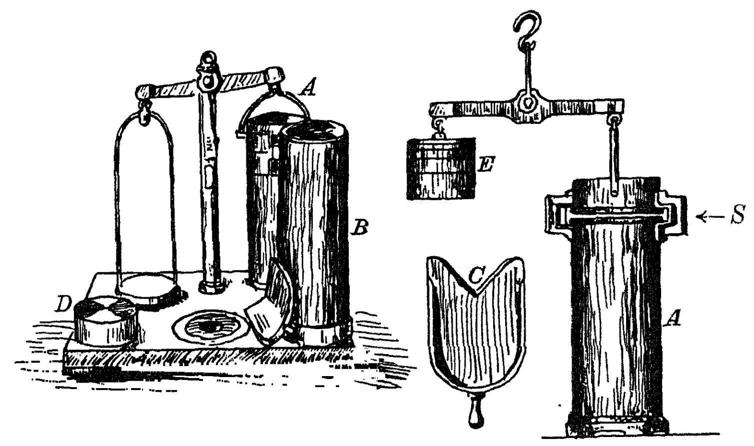


Fig. 142. „Getreideprober“ zur Bestimmung des Schüttvolumens.
Erklärung im Text.

[1]) J. König, Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 4. Aufl., 507, 56 (Berlin 1911).
[2]) F. Hebler, laut brieflicher Mitteilung.
[3]) Zit. n. J. König (l. c.), S. 507.

Der Apparat[1]) wird nach König folgendermaßen verwendet: „Man hebt zuerst den Vorlaufkörper *D* und das Füllrohr *B*, darauf das Maß *A* aus dem Behälter. Der Inhalt des Maßes *A* wird durch Umkehren über die hohle Hand entleert. Das leere Maß *A* mit dem Vorlaufkörper *D* muß an der Waage mit der leeren Gewichtsskala übereinstimmen. Zum Gebrauch wird das Maß *A* auf den Tisch gestellt, das Messer *C* in den Schlitz *SS* gesteckt, der Vorlaufkörper *D* auf das Messer gelegt und das Füllrohr *B*, mit seinen 4 Ausschnitten auf die Vorsprünge des Maßes *A* passend, fest aufgesteckt. Die Füllung mit dem zu untersuchenden Pulver erfolgt nun unter Vermeidung aller Störungen, namentlich nicht zu langsam; und nachdem das Füllrohr voll ist, wird es mit einem geraden Gegenstand abgestrichen. Bei dem folgenden Herausziehen des Messers soll jede Erschütterung vermieden werden. Das Messer wird nun durch den Schlitz *SS* geführt, wobei die am Schlusse zwischen Gefäßwand und Messer etwa eingeklemmten Körner zu durchschneiden sind; das überschießende Getreide wird ausgeschüttet, das Füllrohr abgenommen, die etwa noch eingeklemmt vorgefundenen Körner beseitigt und dann das Messer entfernt. Zur Wägung hängt man die Gewichtsschale *E*, mit einem oder mehreren der Scheibengewichte belastet, mit ihrer Öse an die Waage; das gefüllte Maß wird an den anderen Waagearm gehängt. Spielt die Waage noch nicht ein, so wird durch Zulegen von kleinen Plattengewichten auf die eine oder andere Seite der Gewichtsunterschied ausgeglichen."

In analoger Weise wie in dieser Anweisung Königs mit Getreidekörnern hat man natürlich auch bei der dispersoidanalytischen Bestimmung von anderen dispersen Systemen zu verfahren.

Tabelle 90.

Das Schüttvolumen von Schwefel (nach E. Mach).

Herkunft des Schwefels	1 l Schwefelpulver wiegt		Dichte des Schwefelpulvers	Größe der Schwefelkörnchen		
	locker	festgestampft		Minimum	Maximum	Mittel
	g	g		$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1. Römischer Schwefel . . .	509	882	2,005	3,2	3,2	3,2
2. " " . . .	528	982	—	—	—	—
3. " " . . .	635	1049	2,033	6,4	32,0	13,0
4. " " . . .	668	1024	—	—	—	—
5. " " . . .	672	1015	2,003	1,6	10,6	4,7
6. Sizilianischer Schwefel . .	672	1070	2,022	1,6	19,0	6,2
7. " " . .	680	1077	2,042	3,2	28,0	14,0
8. " " . .	681	1080	2,041	1,0	5,0	3,5
9. " " . .	694	1084	2,044	6,4	35,0	12,2
10. Römischer Schwefel . . .	697	1030	2,018	3,2	19,2	9,8
11. " "	807	1139	2,031	1,0	12,0	5,0

[1]) Zu beziehen von der Firma Sommer & Bunger (Berth. Pensky. Nachf.), Berlin SW, Wilhelmstr. 122.

Durch Wiegen eines Liters bestimmte Mach[1]) das Schüttvolumen von Schwefel. Die Tabelle 90 gibt die Zahlen Machs nach Windisch[2]) wieder.

Ausführlicher ist die Methodik zur Bestimmung des Volumengewichts von Farben von Wolff und Schlick[3]) beschrieben worden:

„Die Feinheit kann, wenn es sich um den Vergleich zweier Proben der gleichen Farbe handelt, durch das Volumengewicht festgestellt werden. Je geringer dieses ist, um so feiner ist die Probe. Man schüttet eine abgewogene Menge, am besten genau 100 g, in einen Meßzylinder (ca. 250 ccm). Man unterscheidet zwischen dem Volumengewicht der lockeren Farbe und dem des zusammengerüttelten Pulvers. Im ersteren Teil liest man nach dem Einschütten ab, ohne den Zylinder zu bewegen. Im letzteren klopft man den Zylinder so lange auf eine weiche Unterlage (z. B. Filz), bis sich das Volumen nicht mehr ändert. Gewicht geteilt durch Volumen, ist das Volumengewicht (auch Schüttgewicht genannt). Das Volumengewicht eines Pulvers darf nicht mit dem spezifischen Gewicht verwechselt werden, das unabhängig von der Feinheit ist."

Nach den — bisher unveröffentlichten — Erfahrungen des Verfassers (v. H.) verfährt man zur Bestimmung des Schüttvolumens etwa folgendermaßen: Zunächst wird das zu untersuchende Material in einem Exsikkator getrocknet, wobei für öfteres Umschütteln Sorge zu tragen ist (über mögliche Veränderungen des Dispersitätsgrades hierbei siehe S. 25 und 410). Dann wird eine bestimmte Gewichtsmenge, etwa 25 g von leichteren, 50 g von schwereren Pulvern, in einen Meßzylinder von 100 ccm Fassungsvermögen eingewogen und dieser danach fest verschlossen. Man kann nun mit der Hand oder mittels einer mechanischen Vorrichtung (die indessen in den meisten Fällen zu entbehren ist) den Zylinder in kurzen harten Schlägen auf eine gepolsterte Unterlage stoßen, wobei der Zylinder stets senkrecht zu halten ist. Allmählich — nach ca. 100 Schlägen — bildet sich eine feste Schicht von glatter Oberfläche, deren Höhe gut ablesbar ist.

Falls sich die oberen Schichten nicht fest zusammensetzen, schließt man an das heftige Aufstoßen des Zylinders ein leichtes Klopfen an, wodurch auch die oberen Schichten das kleinstmögliche Volumen einnehmen.

Man überzeugt sich durch wiederholte Ablesung und weiteres Schütteln, daß die Einstellung endgültig erfolgt ist.

Zu Fehlern kann vor allem Klumpenbildung Veranlassung geben; um diese soweit als möglich zu vermeiden, ist die erwähnte Trocknung des Materials vorzunehmen. Ein anderer Fehler besteht in dem Verstäuben des Materials, das bei sehr hohem Dispersitätgrad beim Schütteln das Luftvolumen im Zylinder als feiner Staub erfüllen kann; erfahrungsgemäß setzt sich ein großer Teil des Staubes bei weiterem Schütteln noch ab. Der Rest beträgt hiernach meist so wenig, daß er am Gesamtvolumen nichts ändert.

[1]) E. Mach, Weinlaube, **11**, 113 (1879).
[2]) K. Windisch, Landw. Jahrb. **30**, 456 (1901).
[3]) Wolff und Schlick, Farben- und Lackkalender S. 5, (1925).

Weitere Fehlerquellen können beim Vergleich von Schüttvolumina, die in verschiedenen Meßzylindern gemessen worden sind, entstehen; abgesehen davon, daß die gewöhnlichen Meßzylinder ganz unzuverlässig graduiert sind (so daß jedesmal, wenn absolute Angaben gemacht werden sollen, eine Eichung mittels geprüfter Pipetten erforderlich ist), spielt die Form der Gefäße eine große Rolle. Über den Einfluß der absoluten Höhe auf das Ergebnis der Raumerfüllungsbestimmung ist sub 4 Näheres ausgeführt, da diese Fehlerquellen bei der Ermittlung des Sedimentvolumens eine größere Rolle spielen; siehe jedoch auch die folgende Tabelle Wollnys.

An dieser Stelle mögen nur die Zahlenreihen eines Versuches von Wollny[1]) folgen, der Quarzsand, welcher durch Zerreiben und Sieben fraktioniert war, in verschieden großen Gefäßen — 5 Liter und 0,25 Liter fassend — untersuchte. Die Zahlen geben das Volumengewicht, die reziproke Größe des Schüttvolumens wieder.

Tabelle 91.
Die Volumengewichte von verschieden dispersem Quarzsand in Abhängigkeit von Korngröße und Kapazität des Sedimentgefäßes (nach E. Wollny).

Kapazität des Sedimentgefäßes	Teilchengröße in mm							
	0,010 bis 0,071	0,071 bis 0,114	0,114 bis 0,171	0,171 bis 0,250	0,25 bis 0,50	0,5 bis 1,0	1,0 bis 2,0	0,010 bis 0,0
5 Liter	1,4192	1,4417	1,5610	1,6024	1,6444	1,6639	1,6914	1,8216
0,25 Liter	1,4009	1,4163	1,4652	1,3464	1,5688	1,6168	1,6339	1,7722

Auch bei diesen Zahlen zeigt sich, daß das Gemisch aus allen Fraktionen das höchste Volumengewicht, also das kleinste Schüttvolumen hat; dies bestätigt die auf Seite 415 theoretisch dargelegte Ansicht, daß polydisperse Systeme ein kleineres Zwischenraumvolumen haben müssen, als dem Mittel aus den Zwischenraumvolumina der einzelnen Fraktionen entspricht.

3. Die Meßarten des Sedimentvolumens.

Eine der Bestimmung des Schüttvolumens ähnliche Methode ist die Messung des Sedimentvolumens. Diese Meßart ist der erstgenannten in den meisten Fällen vorzuziehen; sie beruht darauf, daß man eine abgewogene Pulvermenge in einer indifferenten Flüssigkeit nach gründlicher Durchmischung sedimentieren läßt und danach die Sedimenthöhe abliest. Cum grano salis ist diese Bestimmungsmethode als eine grobdisperse Modifikation der Bestimmung der Perrinschen Sedimentationsgleichgewichte (§ 25) auf-

[1]) E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 8, 354 (1885).

zufassen. Die empirisch festgestellte Beziehung der Sedimenthöhe ist die gleiche wie bei dem Schüttvolumen. Je höherdispers das System ist, desto größer ist das Sedimentvolumen. Auch diese Methode ist in der Technik seit langem bekannt. Besonders in der Kautschuk-Industrie bestimmt man die Feinheit des Schwefels durch Sedimentvolumenmessung in Äther im sog. Chancel-Sulfurimeter (s. sub 4).

Für die Bestimmung des Sedimentvolumens von Bodenproben hat Heinrich[1]) eine Methode ausgearbeitet, die König[2]) folgendermaßen beschreibt: „Eine 100 g Trockensubstanz entsprechende Bodenmenge (Feinerde) wird in eine bürettenartig graduierte Röhre eingefüllt und durch Aufgießen von Wasser eingeschwemmt. Nachdem das überschüssige Wasser abgetropft ist, wird das Volumen abgelesen. Zur Volumenbestimmung läßt sich eine einfache Bürette benutzen, in welcher man den unteren nicht graduierten Teil mit weißem Sand anfüllt. Der darauf zu schüttende und einzuschwemmende Boden markiert sich dann mit scharfer Grenze. Es wird hieraus berechnet das Gewicht des in einem Liter enthaltenen, vollständig mit Wasser gesättigten Bodens (durch Messung des aufgegossenen und abgetropften Wassers). Es sei bemerkt, daß die gewöhnlichen Ackerböden, nachdem man sie in der Glasröhre fest eingeschüttelt hat, durch das Einschwemmen ihr Volumen — trotz der Wasseraufnahme — noch weiter vermindern. Humose Böden erhöhen ihr Volumen bei dem Einschwemmen."

Aus dem letzten Satz ersieht man, daß die unerläßliche Vorbedingung für alle dispersoidanalytischen Messungen, nämlich die Indifferenz des Dispersionsmittels, nicht erfüllt wird, wenn man die humosen Böden mit Wasser einschlämmt; offensichtlich entsteht die Volumenzunahme durch Quellung. Wie in § 4 angegeben ist, muß das Dispersionsmittel aber nicht nur in chemischer, sondern auch in kolloidchemischer Hinsicht „indifferent" sein.

Daß die chemische Natur des Dispersionsmittels auch auf das Sedimentvolumen von Substanzen, die sicher nicht chemisch angegriffen werden, einwirkt, ersieht man aus den interessanten Versuchen Springs[3]), der das Sedimentvolumen eines Sandes in verschiedenen Flüssigkeiten untersuchte. Hierüber gibt die Tabelle 92 Auskunft.

Aus den Zahlen dieser Tabelle ersieht man ferner, daß man, wie auch v. Hahn feststellte (s. u.), die Versuche nicht zu lange ausdehnen darf. Nach 12 Tagen ist bei fast allen Flüssigkeiten eine einheitliche Höhe von 195 mm erreicht worden.

Eine „Mikromethode" der Sedimentvolumenmessung ist die Bestimmung des Volumens der korpuskulären Elemente des Blutes im sog.

---

[1]) Heinrich, Landw. Vers.-Stat. **43**, 341 (1893).
[2]) J. König (l. c.), S. 44 ff.
[3]) W. Spring, Bull. Soc. Géol. Belge. **17**, Mém. 22 (1903).

Tabelle 92. Der Einfluß verschiedener Flüssigkeiten auf die Sedimenthöhe eines Sandes (nach W. Spring).

Flüssigkeit	Höhe des Sandes in Millimetern nach			
	1 Tag	3 Tagen	6 Tagen	12 Tagen
Wasser	227	227	212	195
Methylalkohol	230	230	217	195
Äthylalkohol	217	216	205	195
Propylalkohol	225	215	205	195
Butylalkohol	235	225	205	195
Amylalkohol	222	220	195	195
Äthyläther	265	245	220	195
Äthylformiat	245	220	195	195
Äthylazetat	240	230	207	195
Amylazetat	245	230	212	195
Äthylbenzoat	245	230	210	195
Benzol	252	242	222	204

Hämokrit. Dieser zuerst von Köppe[1]) beschriebene Apparat besteht aus einem graduierten Kapillarröhrchen von 51 mm Länge, das genau 0,04 ccm faßt; an das obere Ende ist ein 3 ccm fassender Trichterteil angesetzt[2]). Wenn die Absetzgeschwindigkeit unter dem Einfluß der Erdschwere infolge zu hohen Dispersitätsgrades zu lange Zeit in Anspruch nimmt, beschleunigt man das Absetzen durch Zentrifugieren, das zuerst von Hedin[3]) vorgeschlagen wurde[4]). Natürlich ist der Hämokrit zu allen Sedimentvolumenbestimmungen zu benutzen, wenn man es mit sehr verdünnten Aufschlämmungen sehr feiner Teilchen zu tun hat. Zur Hämokritmessung verwendet man am besten etwa 0,2%ige Systeme von 2 bis 10 μ großen Teilchen[5]).

(Über eine spezielle Methode der Sedimentvolumenmessung mit dem Chancel-Sulfurimeter s. sub 4.)

Eine interessante Methode, die den Übergang des Sedimentvolumens zum Schüttvolumen dispersoidanalytisch benutzt, ist von Schübler[6]) beschrieben worden; er erkannte, daß die Volumenverminderung beim Austrocknen eines Bodens ein Maß für die Teilchenfeinheit ist. Nähere Angaben über die Methoden, deren Nachteil die lange erforderliche Trocknungsdauer ist, sind von Mitscherlich[7]) mitgeteilt worden.

[1]) H. Köppe, Arch. f. Anat. u. Physiol. **1895**, 154; **1899**, 504; Arch. f. ges. Physiol. **62**, 567 (1896); **65**, 492 (1897); **67**, 189 (1897); **107**, 183 (1905).

[2]) Die Zahlen beziehen sich auf das Modell Hamburgers; Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre (1902); siehe auch H. Sahli, Lehrb. d. klin. Untersuchungsmethoden, 335 (Leipzig 1914).

[3]) Hedin, Skand. Arch. f. Physiol. 1892; Pflüg. Arch. f. ges. Physiol. **60**, 14 (1895).

[4]) Hierfür eignet sich besonders das Hämokritmodell von Kottmann, Arch. f. exp. Path. und Pharmak. **54**, 356.

[5]) Eine Zusammenfassung findet sich bei H. Schade, Die physik. Chem. in der inneren Medizin, 2. Aufl., 445 (Dresden 1921).

[6]) G. Schübler, Grundsätze der Agrikulturchemie II. (Leipzig 1830).

[7]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 371 (1901).

4. Das Chancel-Sulfurimeter.

Ein Spezialgerät zur Bestimmung des Sedimentvolumens hat um 1850 Chancel beschrieben[1]), das zur Feinheitsbestimmung von Schwefelpulver dienen sollte und den Namen „Sulfurimeter" trägt. Selbstverständlich ist es auch zur Dispersoidanalyse anderer disperser Systeme brauchbar. Über die Verwendung und die dabei auftretenden Schwierigkeiten hat Windisch eine ausführliche Studie veröffentlicht[2]), deren Inhalt im folgenden besprochen werden soll, da diese Ausführungen auch für andere dispersoidanalytische Messungen des Sedimentvolumens gültig sind. Die Grundzüge des Chancelschen Verfahrens sind folgende:

Man schüttelt in einer eingeteilten Glasröhre genau 5 g Schwefelpulver mit einer gemessenen Menge Äther tüchtig durch und läßt den Schwefel alsdann sich absetzen. Je feiner der Schwefel gepulvert ist, einen um so größeren Raum nimmt er nach dem Absetzen in der Glasröhre ein. Letztere ist in 100 Teile eingeteilt; man liest den Stand der Oberfläche des Schwefelpulvers in der Röhre ab und bezeichnet die Höhe des Schwefelvolumens als „Feinheitsgrade nach Chancel". Die hierzu verwendete Glasröhre, die in 100 Teile geteilt ist und bis zum Teilstrich 100 genau 25 ccm Flüssigkeit faßt, heißt Sulfurimeter nach Chancel. Diese Angaben sind indessen für die Herstellung der Sulfurimeter nicht genügend; es hat

Tabelle 93.

Vergleich verschiedener Sulfurimeter (nach K. Portele).

Nr. der Sulfurimeter	Verfertigt von	Abmessungen der Sulfurimeter: Inhalt bis zum Teilstrich 100 bei 17,5° C (cm)	Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 (mm)	Länge des geraden Rohres zwischen den Teilstrichen 10—100 (mm)	Innerer Durchmesser des geraden Rohres (mm)	Ermittelte Feinheitsgrade der Schwefelpulver Nr. 1	2	3	4	5	6	7
1	Duroni in Mailand . .	25,0	175,0	154,0	13,71	69,5°	59,5°	62,5°	76,0°	85,0°	67,0°	64,0°
2	Joh. Greiner i. München	25,1	180,0	160,5	13,43	70,5°	59,5°	62,5°	75,5°	—	—	—
3	Carlo Erba i. Mailand	25,1	147,0	128,0	15,04	75,5°	62,5°	65,0°	81,0°	94,5°	71,0°	68,0°
4	Desgleichen	25,1	131,0	114,0	15,94	78,0°	64,5°	66,0°	—	—	—	—

[1]) Ebensowenig wie K. Windisch (Landw. Jahrb. 30, 456 [1901]) hat auch der Verfasser die Originalabhandlung Chancels finden können. Die erste Veröffentlichung über das „Sulfurimeter" stammt von Ottavi (Weinlaube 11, 152 [1879]).

[2]) K. Windisch, Landw. Jahrb. 30, 456 (1901).

sich vielmehr gezeigt, daß die absolute Größe der Intervalle zwischen den einzelnen Teilstrichen, mit anderen Worten die lichte Weite der Sulfurimeterröhre, nicht ohne Bedeutung für das Ergebnis ist.

In der vorstehenden Tabelle 93 sind die Messungen wiedergegeben, die Portele[1]) mit verschiedenen Sulfurimetern ausgeführt hat.

Daß man, wie schon oben (S. 420) erwähnt, die Sedimentvolumina, die in einem Apparat bestimmt worden sind, nicht ohne weiteres mit denen in einem anderen ermittelten in Vergleich setzen kann, zeigten die folgenden Zahlen Windischs. Der Apparat A war ein Sulfurimeter mit 13,68 cm Durchmesser, der Apparat B ein Mischzylinder von 15,50 cm Durchmesser.

Apparat	Schwefel Nr. 1	2	3	4	5	6	7	8
A	32	36	43	54	66	73	80	85
B	33	36	46	54	67	75	82	87,5

Man sieht, daß die Abweichung erst bei erheblicher Feinheit merklich wird.

Ebenfalls nur bei höher dispersen Präparaten ist der Einfluß der Temperatur von Bedeutung. Windisch fand hierfür folgende Zahlen:

Temperatur	Schwefel Nr. 1	2	3	4	5	6	7
10° C	32	36	44	52	65	75	83
25° C	32	36	45	54	67	78,5	88

Als Beispiel für den Einfluß des Dispersionsmittels auf das Sedimentvolumen sind auf S. 22 Zahlen angeführt worden, die Loos[2]) bei Verwendung von offizinellem Äther und wasser- und alkoholfreiem Äther gefunden hat; auf diese Zahlen sei an dieser Stelle nur verwiesen. Es folgt aus diesen, daß in letzterem bei den gröbsten Fraktionen zu kleine Zahlen (bis 6%) und bei feineren Schwefelproben zu große Zahlen (bis 63%) erhalten werden.

Zur Ausführung der Messung mit dem Chancel-Sulfurimeter seien folgende Einzelheiten angeführt: „Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Art des Schüttelns; dasselbe muß sehr heftig, und zwar so geschehen, daß die ganze Schwefelschicht in Bewegung kommt. Dies ist wegen der Enge der Röhre durch nur starke, lange, in senkrechter Richtung erfolgende Stöße zu erreichen. Bei kurzen und schwachen Stößen bleibt ein mehr oder weniger beträchtlicher Teil des Schwefelpulvers in Ruhe; dasselbe wird dabei nur erschüttert und ‚sackt' sich ganz bedeutend, wodurch es ein viel kleineres Volumen einnimmt. Man erhält alsdann zu niedrige Feinheitsgrade."

[1]) K. Portele, Weinlaube **24**, 373 (1892).
[2]) A. Loos, Weinbau und Weinhandel **17**, 131 (1899).

Windisch empfiehlt, das Sulfurimeter etwa 100 mal kräftig zu schütteln. „Nach dem Schütteln stellt man die Sulfurimeterröhre behutsam, um jede Erschütterung zu vermeiden, in ein Reagenzglasgestell bzw. in einen Zylinder voll Wasser, falls die Zimmertemperatur erheblich von 17—18° C abweicht. Schon nach ganz kurzer Zeit, meist in 1—2 Minuten, setzt sich der Schwefel ab und kann das Volumen desselben abgelesen werden. Jede Erschütterung, auch des Tisches, muß sorgfältig vermieden werden, da sonst die Schwefelschicht, namentlich bei sehr feinen, ein großes Volumen einnehmenden Schwefelpulvern, sofort zusammensinkt."

Nach dem Ablesen des Schwefelvolumens nimmt man eine zweite Schüttelung vor und wiederholt dies noch mehrmals, so daß man mit einer Beschickung der Röhre in der Regel 6—8 Feinheitsbestimmungen macht.

Schüttelt man erheblich mehr, so findet eine Dispergierung des Schwefels statt, über die schon an anderer Stelle (S. 25) berichtet wurde.

Daß man mit dem Sulfurimeter und somit überhaupt mit Sedimentvolumenbestimmungen recht gut übereinstimmende Werte erhalten kann, zeigen die folgenden Zahlen, die ebenfalls den Untersuchungen von Windisch entnommen sind.

Schwefelpulver Nr. 1.

1. Versuchsreihe:	53,	52,	54,	53,	53,	51,5,	52,		i. M. 52,6 Feinheitsgrade.
2. Versuchsreihe:	52,	51,	54,	53,	51,5,	52,	55,		i. M. 52,0 Feinheitsgrade.
3. Versuchsreihe:	51,5,	52,	52,	51,	52,	54,	52,	51,	i. M. 51,9 Feinheitsgr.

$$\text{Mittel: } \frac{52{,}6 + 52{,}0 + 51{,}9}{3} = 52{,}2 \text{ oder rund } 52 \text{ Feinheitsgrade.}$$

Schwefelpulver Nr. 2.

1. Versuchsreihe:	83,	87,	83,	82,	87,	86,	83,	85,	i. M. 84,8 Feinheitsgrade.
2. Versuchsreihe:	87,	86,5,	83,	87,	85,	87,	84,	86,	i. M. 85,7 Feinheitsgrade.

$$\text{Mittel: } \frac{84{,}8 + 85{,}7}{2} = 85{,}2 \text{ oder rund } 85 \text{ Feinheitsgrade.}$$

5. Beispiele für dispersoidanalytische Messungen des Sedimentvolumens.

Außer in der Kautschukindustrie, die die Feinheit des Schwefels nach Chancelgraden (s. o.) bestimmt, fand die Bestimmung des Schütt- und Sedimentvolumens z. B. in der Glühlampenindustrie zur Bestimmung der Korngröße von Wolframpulvern Anwendung. Hier hat man es im Gegensatz zu den sonst mit dieser Methode untersuchten Substanzen mit einem spezifisch schweren Körper zu tun.

Versuche von F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn beziehen sich[1]) auf die Verwendbarkeit der Sedimentvolumen-Messung zur Dispersoidanalyse von Ruß und Graphit. Die Autoren kontrollierten die Meßwerte mit anderen

[1]) F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **31**, 96 (1922).

dispersoidanalytischen Methoden. Die Tabelle 94 zeigt die Ergebnisse des Versuches, der in Fig. 143 zum Teil abgebildet ist:

Tabelle 94.
Die Abhängigkeit des Sedimentvolumens vom Dispersitätsgrad von Ruß (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Rußbezeichnung	Sedimentvolumen in cm^3/gr	Mikroskopisch gemessene Teilchengröße in μ		
		max.	min.	mittel
Amerikanischer Gasruß .	6,9	8,9	2,0	8,7
Wegelin Nr. 2	9,1	2,2	0,7	1,8
Wegelin Nr. 4	14,2	2,7	0,9	1,2
Wegelin Nr. 3	14,3	1,5	0,5	1,2
André M. u. St.	17,0	1,0	0,4	0,8
Wegelin Nr. 1	22,7	0,8	0,2	0,6
André P	29,0	0,6	0,2	0,5
Azetylenruß	53,6	4,0	2,0	3,7
Kolloider Ruß 86 . . .	50,0	—	—	0,04
Kolloider Ruß 78 . . .	50,0	—	—	0,01

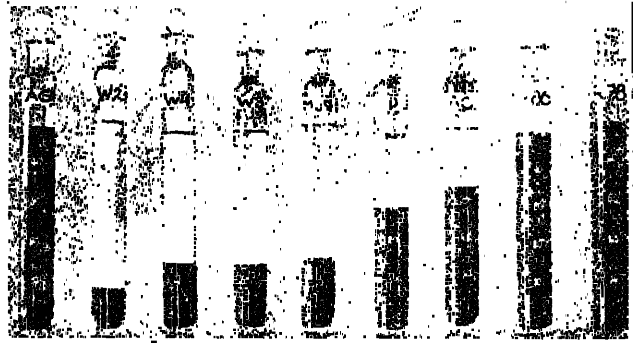


Fig. 143. Sedimentvolumen von Ruß (F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).
Die abgebildeten Sedimentvolumen entsprechen den in Tabelle 94 angegebenen Zahlen.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Methode der Sedimentvolumenbestimmung bei Ruß Werte liefert, die gut mit anderen Meßarten übereinstimmen. Diese Abhängigkeit ist in Fig. 144 graphisch dargestellt. Die herausfallenden Werte beziehen sich auf den Azetylenruß, dessen chemische Zusammensetzung von der der anderen Ruße abweicht, und auf die kolloiden Ruße, bei denen man nicht mehr von einem Sedimentvolumen sprechen kann, da sie ja überhaupt nicht sedimentieren.

Aus der Fig. 144 ersieht man weiterhin, in welchem Dispersitätsbereich die Anwendung der Methode besonders empfehlenswert ist: Bei feineren Teilchen, die etwa an der Grenze zwischen Kolloiden und grobdispersen stehen, ist der Anstieg des Sedimentvolumens schon bei geringfügiger Änderung der Teilchengröße am steilsten.

Anders liegen die Verhältnisse z. B. bei Graphit (siehe Tabelle 95); hier stimmen die Sedimentvolumina in sehr geringem Maße mit den anderweitigen Dispersitätszahlen überein, was vielleicht in der Lamellenform der Teilchen begründet ist.

Die letzte Spalte der Tabelle zeigt den Kohlenstoffgehalt der Proben; aus dieser Spalte geht die starke Veränderlichkeit der dispersen Phase hervor. Die mit * bezeichneten Präparate sind miteinander vergleichbar; sie beziehen sich auf das gleiche Präparat, das sub 4 in unbehandeltem Zustand, sub 11 nach Mahlung in einer Kugelmühle und sub 13 nach Behandlung in der Plausonschen Kolloidmühle gemessen wurde; aber auch in diesem Falle liefert die Mes-

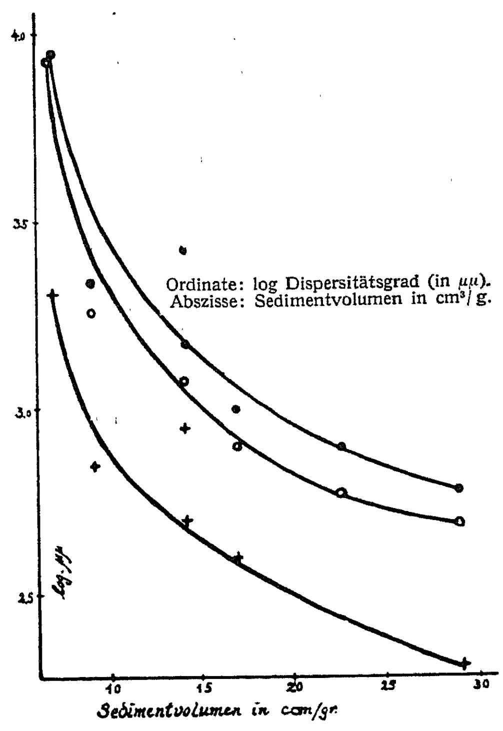


Fig. 144. Die Abhängigkeit des Sedimentvolumens von der Teilchengröße von Ruß.

Tabelle 95.

Die Abhängigkeit des Sedimentvolumens vom Dispersitätsgrad von Graphiten (nach F.-V. v. Hahn und D. v. Hahn).

Graphitbezeichnung	Sedimentvolumen cm³/5 g	Mikrosk. gem. Teilchengröße in μ			Fraktionswerte in % (durch Absieben erhalten)				C-Gehalt in %
		max.	min.	Mittel	<200 μ	200–100	100–5	< 5 μ	
1. Madagaskar . . .	6,8	350	5	90	6,2	60	33,5	0	94
2. I. B. Kleinflinz . .	7,5	265	87	125	16,8	79,0	3,0	0	70
3. I. B. Staub	8,2	140	10	60	3,1	7,3	87,9	0	30
4. Deutscher Graphit roh*	9,0	540	23	180	13,2	80,5	6,4	0	87
5. Kr. Flinz II . . .	9,7	350	85	150	33,3	51,9	14,0	0	82
6. I. B. Flinz I . . .	10,0	710	340	560	91,5	8,6	0	0	92
7. I. B. Flinz II . . .	10,5	360	175	250	11,0	81,6	7,7	0	80
8. Kr. Flinz I . . .	12,1	525	130	360	69,5	28,1	2,5	0	83
9. Puder	13,3	120	9	25		34,1	64,9	0	85
10. Staub	14,0	150	15	45	8,2	21,4	70,8	0	40
11. Deutscher Graphit gemahlen*	14,5	120	0,3	2	0,1	14,9	85,1	0	87
12. I. B. Puder	15,0	85	10,0	30	1,2	32,8	65,7	0	85
13. Deutscher Graphit kolloidisiert* . . .	50,0	10	0,1	01	0	0	15,2	84,8	87

sung der Sedimentvolumina nicht so gut mit anderen Meßwerten übereinstimmende Zahlen, daß die Methode empfehlenswert erschiene.

Endlich untersuchte v. Hahn[1]) die Sedimentvolumina von Erdfarben vor und nach der Behandlung in einer Naßmühle, wobei die erhaltenen Werte mit mikroskopisch bestimmten Werten verglichen wurden. Die Tabelle 96 zeigt die erhaltenen Zahlen.

Tabelle 96.
Teilchengröße und Sedimentvolumen von Erdfarben (nach F.-V. v. Hahn).

Erdfarbe	Grobes Produkt		Feines Produkt	
	Teilchengröße in μ	Sedimentvolumen	Teilchengröße in μ	Sedimentvolumen
Zinkweiß	50—10	14,0	5—1	13,0
Universalrot	5—1	6,0	1	7,0
Umbra	60—40	11,0	40—5	10,6
Rebschwarz	50—5	15,5	5—1	11,7
Gebrannter Ocker	60—40	9,7	50—5	9,7
Ocker	50—40	9,7	40—50	13,3
Lithopone	45—5	10,0	1	9,2
Kasseler Braun	5—1	11,0	1	10,5
Eisenrot	70—40	7,4	40—5	9,8

Bei manchen Erdfarben geht die Teilchenverkleinerung also parallel mit einer Vergrößerung des Sedimentvolumens, so bei Universalrot, Ocker, Eisenrot usw. Bei anderen hingegen trifft die Voraussetzung für die Auswertung der Versuchsergebnisse nicht zu: so verändert sich trotz deutlicher Verkleinerung der Teilchen das Sedimentvolumen nicht bei gebranntem Ocker; es wird im Gegenteil kleiner bei Zinkweiß, Rebschwarz, Lithopone u. a. Andere Stoffe, die stark quellen oder flottieren (z. B. Kalkgrün) oder sich schlecht benetzen, kann man nur schwer mit dieser Methode untersuchen. Es gibt zwar manche Auswege, um diesen Nachteil zu vermeiden; z. B. untersucht man wegen der schlechten Benetzbarkeit der Ruße statt in Wasser in verdünntem Alkohol, die Graphite in Seifenwasser usw.; meist aber hat die Methode den großen Nachteil, daß man 24 Stunden auf das Versuchsergebnis warten muß.

6. Die „Kapazität" disperser Systeme.

Wie erwähnt, finden sich in der pedologischen Literatur vielfach Angaben über die Luft- oder Wasserkapazität von Böden. Die erstere ist gleichbedeutend mit dem Schüttvolumen. Versteht man unter Kapazität die Menge Luft, die in den Poren des geschüttelten Pulvers zurückgehalten wird, so erhält man die zahlenmäßige Angabe durch Subtraktion der Masse

[1]) F.-V. v. Hahn, Wissensch. u. Industrie 1, Heft 2 (1922).

des Bodens von dem erfüllten Raum. Wendet man n gr Pulver vom spezifischen Gewicht d an und erfüllt dieses in loser Schüttung n ccm, so erhält man die Kapazität K aus der Gleichung:

$$K = m - \frac{n}{d}.$$

Auch die Wasserkapazität ist analog dem Sedimentvolumen zu bestimmen, es gibt hierfür jedoch in der Bodenkunde auch noch andere Verfahren. So stellt z. B. Mayer[1]) die genannte Größe in der Weise fest, daß er in hohe Zylinder den Boden einfüllt und von unten her (durch einen porösen Boden der Zylinder) Wasser zutreten läßt. Infolge der Kapillarwirkung steigt das Wasser je nach der Teilchengröße des Bodens mehr oder weniger hoch auf (siehe S. 481); an einer niedrigen Säule bestimmt Mayer die „größte oder volle Wasserkapazität“, an langen Säulen, bei denen das Wasser nicht mehr alle Hohlräume erfüllt, die „kleinste oder absolute Wasserkapazität“, letztere ist selbstverständlich erheblich weniger exakt festzustellen. Einige Zahlen mögen den Zusammenhang der „größten Wasserkapazität“ mit dem Dispersitätsgrad erläutern. Nach Wollny[2]) fand Mayer z. B. folgende Werte:

Tabelle 97.
„Größte Wasserkapazität“ und Dispersitätsgrad (nach A. Mayer).

Nr.	Korngröße	Größte Wasserkapazität bei			
		Quarz	Kalkspat	Gips	Tonstein
1	Staub bis 0,3 mm	49,95	39,30	42,40	43,45
2	0,3 bis 0,9 mm	48,97	39,23	49,31	46,75
3	0,9 bis 2,7 mm	38,40	34,90	39,24	43,40
4	2,7 bis 4,2 mm	19,10	20,50	22,30	26,10

Auffallend ist an diesen Zahlen, daß bei Gips und Tonstein nicht die hochdisperse Fraktion die maximale Wasserkapazität zeigt, sondern die nächstfeine. Dies läßt sich vielleicht daraus erklären, daß die Fraktionen 2 bis 4 relativ isodispers sind, dagegen die Fraktion 1 sehr viele hochdisperse Teilchen enthalten kann. Wie auf Seite 415 theoretisch ausgeführt wurde, und wie auch v. Liebenberg[3]) experimentell nachwies, ist nun aber bei einer gegebenen Teilchengröße dann das größte Sedimentvolumen zu erwarten, wenn die Teilchen isodispers sind; je weiter sie von diesem Idealzustand abweichen, desto geringer wird das Volumen der Hohlräume, da sich die feineren Teilchen in die Hohlräume zwischen den gröberen packen lassen. Daß diese Erklärung für das Maximum bei Fraktion 2 statt bei 1 wahrscheinlich ist, ergibt sich daraus, daß dann, wenn auch der feinst-

[1]) A. Mayer, Landw. Jahrb. **1874**, S. 753.
[2]) E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8**, 182 (1885).
[3]) v. Liebenberg, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **1**, 9 (1878).

disperse Anteil isodisperser ausgesiebt wird, das Maximum dort liegt, wie folgende Versuchsreihe an Quarzsanden nach Wollny zeigt:

Größe der Teilchen in mm:	0,01 bis 0,071	0,071 bis 0,114	0,114 bis 0,171	0,171 bis 0,25	0,25 bis 0,50	0,5 bis 1,0	1,6 bis 2,0	0,01 bis 2,0
Größte Wasserkapazität in Vol.-%:	44,90	42,30	40,20	40,20	38,69	37,10	34,52	28,52

Auch hier zeigt sich, daß das Gemisch aus allen Fraktionen nicht eine mittlere Wasserkapazität hat, sondern die kleinste! Als Beispiel für die kleinste Wasserkapazität seien die Zahlen, die an demselben Quarzsand, wie oben erwähnt, erhalten wurden:

Kleinste Wasserkapazit.:	35,56	33,77	6,03	5,08	4,38	4,14	3,66	11,89

Zwischen der 2. und 3. Fraktion ändert sich die Größe sprunghaft, von der 3. Fraktion an steigt das Wasser nicht mehr zur vollen Höhe der Bodensäule auf. Da wiederum bei polydispersen Systemen die Zwischenräume klein werden, steigt im Gemisch aller Fraktionen das Wasser höher, so daß die kleinste Wasserkapazität (im Gegensatz zur größten) bei dem Gemisch einen mittleren Wert zeigt.

Auf interessante theoretische Erwägungen über die Wasserkapazität, die Mayer[1]) anstellte, kann hier nur verwiesen werden.

Eine andere Bestimmung der Methode der größten Kapazität, die nach den Erfahrungen des Verfassers am bequemsten und exaktesten dispersoidanalytisch verwendbar ist, beruht darauf, daß man das zu untersuchende System in einer Schale mit einem geringen Überschuß einer indifferenten Flüssigkeit übergießt, gründlich durchmischt und den Brei auf ein Filter bringt; auf diesem tropft die nicht gebundene Flüssigkeit ab; nach einigen Minuten bringt man einen beliebigen Teil des Breies vom Filter in ein tariertes Wägegläschen, verschließt dieses sofort und bestimmt das Gewicht des nassen Breies m; darauf treibt man durch Erhitzen das Dispersionsmittel ab und stellt die angewandte Menge n des trocknen Pulvers fest. Ist d das spezifische Gewicht des Pulvers, so ist die Kapazität wiederum

$$K = m - \frac{n}{d}.$$

§ 34. Die dispersoidanalytische Messung der Lösungsgeschwindigkeit.

1. Theorie.

Die ältesten quantitativen Überlegungen über den Zusammenhang von Lösungsgeschwindigkeit und Korngröße sind von Boguski[2]) angestellt

[1]) A. Mayer, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **14**, 254 (1891).
[2]) Boguski, Kosmos **1**, 587 (1876); Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **10**, 34 (1877).

worden; diese Ausführungen, die sich auf die Auflösung von Marmor in Säuren beziehen, referieren Centnerszwer und Sachs[1]) folgendermaßen: „Die Geschwindigkeit der Auflösung erwies sich als proportional 1. der Oberfläche der festen Phase und 2. der Konzentration der Säure. Bezeichnen wir die anfängliche Säurekonzentration mit C (in Grammäquivalenten pro Liter), die zur Zeit t zur Auflösung des Marmors verbrauchte Säuremenge (gleichfalls in Grammäquivalenten pro Liter) mit x und die Oberfläche des Marmors mit F, so wird das Gesetz von Boguski durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot F(C - x).$$

„Nach Integration erhalten wir für die Geschwindigkeitskonstante k die Gleichung:

$$k = \frac{2{,}303}{F \cdot t} \log \frac{C}{C - x}.\text{“}$$

Die gleichen Überlegungen führten Tammann[2]) zu einer ähnlichen Formel:

„Bringt man unter bestimmten hydrodynamischen Bedingungen eine Kristallfläche mit einem Lösungsmittel zusammen, so ändert sich mit der Zeit t die Konzentration C des Lösungsmittels, und diese Änderung ist proportional der Konzentration C zur Zeit t und proportional der Oberfläche O der Kristallfläche. Es gilt also:

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot O \cdot C\text{“},$$

worin K ein Zahlenfaktor ist, der der Boguskischen Geschwindigkeitskonstante entspricht.

Experimentelle Daten über die Auflösungsgeschwindigkeit in ihrer Beziehung zur Korngröße hat in besonders genauen Untersuchungen Schaaf[3]) für die Lösung von Kupfer in Benzaldehyd erbracht. Als er in mehreren Versuchsreihen feststellte, daß unter gleichen Bedingungen die in der Zeit t gelöste Kupfermenge konstant ist, also die Auflösungsgeschwindigkeit $u = \frac{x}{t}$ ist, untersuchte er den Einfluß der Größe der verwendeten Kupferplatten:

„Bei gegebener Temperatur, Benzaldehydkonzentration und gleichem Verdünnungsmittel ist der Wert von u je nach der Größe der Kupferober-

---

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 696 (1914).

[2]) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **146**, 413 (1925).

[3]) F. Schaaf, Zeitschr. f. anorg. Chem. **126**, 241 (1923).

fläche verschieden groß (Tabelle 98). Bezieht man hingegen diesen Wert auf die Größe der wirksamen Oberfläche und versteht man unter der spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit ν die in der Minute gelöste Kupfermenge, dividiert durch die Quadratwurzel der Oberfläche des Metalls, ausgedrückt in Quadratzentimeter, dann zeigt sich, daß für eine gegebene Temperatur und Benzaldehydkonzentration und für gleiches Verdünnungsmittel der Ausdruck $\nu = \frac{u}{\sqrt{F}}$ innerhalb der Versuchsfehler konstant ist. Für die Temperatur 50°, die Benzaldehydkonzentration 10,09 Vol.-%, und das Verdünnungsmittel Toluol ergibt sich für die spezielle Auflösungsgeschwindigkeit der Wert $\nu = 101{,}8 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 98.

Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Oberfläche von Kupferplatten I (nach F. Schaaf).

	Kupfer g	Fläche cm²	$u \cdot 10^7$	$\nu \cdot 10^7$
1. Versuchsreihe	0,0353	0,32	56,2	100,0
2. „	0,0437	0,39	63,2	101,2
3. „	0,1256	1,14	106,1	99,4
4. „	0,0612	0,52	72,2	100,8
5. „	0,2502	0,57	77,7	105,3
6. „	0,2486	1,15	111,1	103,6
7. „	0,2500	2,29	152,8	102,0

Mittelwert: $V \cdot 10^7 = 101{,}8$

„Mit zunehmender Größe der Oberfläche F wächst die Auflösungsgeschwindigkeit (Tabelle 99).

Tabelle 99.

Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Oberfläche von Kupferplatten II (nach F. Schaaf).

Toluol mit 10 Vol.-% Benzaldehyd. $T = 50°$.

Cu-Gewicht g	F cm²	$\sqrt{F}$ cm	$10^7 \cdot u_F$
0,0598	0,55	0,74	75,1
0,1267	1,14	1,07	109,3
0,2564	2,36	1,53	170,3
0,5228	4,71	2,17	236,9
0,7824	7,07	2,65	279,0
1,0437	9,43	3,07	317,9

„Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit direkt proportional mit der Quadratwurzel aus der Größe der Oberfläche zunimmt. Es verhalten sich also bei gleicher Temperatur, Benzaldehydkonzentration

und gleichem Verdünnungsmittel die Quadrate der Auflösungsgeschwindigkeiten wie die zugehörigen Kupferoberflächen.

Tabelle 100.
Die Unabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von dem Gewicht von Kupferplatten (nach F. Schaaf).

Kupfermenge g	F cm²	$10^7 \cdot u_F$	Kupfermenge g	F cm²	$10^7 \cdot u_F$
0,2179	2	166,6	0,2500	2,29	152,8
0,4893	2	161,1	0,2486	1,15	111,1
0,8651	2	163,8	0,2502	0,57	77,7

„Das Gewicht des angewandten Kupfers ist ohne Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit (Tabelle 100).“

Aus den erheblichen Unterschieden in der Lösungsgeschwindigkeit bei relativ geringer Änderung der Oberfläche kann man schon schließen, daß eine Bestimmung der spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit v zu einer brauchbaren dispersoidanalytischen Methode führen muß. In der Literatur ist nur eine Angabe hierüber zu finden, nämlich in einer Diskussionsbemerkung Hocks[1]). Nach dieser — sowie nach brieflichen Mitteilungen, für die der Verfasser Herrn Hock zu Dank verpflichtet ist — kann man z. B. den Dispersitätsgrad von Schwefel (durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff), von Zinkoxyd oder Kreide (in Essigsäure), von Salzen (in Wasser) usw. in relativem Maße bestimmen.

In neuerer Zeit versuchten Bachmann und Brieger[2]) ohne Erfolg, die Oberflächengröße von Kupferpulvern mittels Messung der Lösungsgeschwindigkeit zu bestimmen; die oben zitierten Untersuchungen Schaafs scheinen den Autoren unbekannt geblieben zu sein. Sie versuchten, die Auflösung von Kupfer in etwa doppelt normaler (sic!) Salpetersäure dispersoidanalytisch zu verwerten, in welcher sich das Metall für diese Untersuchungen selbstverständlich viel zu leicht auflöst. — Falls man organische Stoffe, wie Benzaldehyd nach Schaaf, nicht als Lösungsmittel verwenden will, ist daran zu denken, daß z. B. Kochsalzlösungen nach Lunge und Weibel[3]) bei Siedehitze in 2 Stunden 0,004 g Kupfer pro 1 qdm auflösen, oder daß nach Schick[4]) einprozentige Zyankaliumlösungen in 7 Stunden pro 138 qcm 0,2548 g Kupfer auflösen, wobei 88,9 ccm Wasserstoff entwickelt werden; dieses Reaktionsprodukt kann auf volumetrischem Wege quantitativ bestimmt

[1]) L. Hock, Koll.-Zeitschr. 38, 379 (1926).
[2]) W. Bachmann und C. Brieger, Koll.-Zeitschr. 39, 334 (1926); C. Brieger, Diss. (Hannover 1926).
[3]) Lunge und Weibel, zit. n. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 5. Aufl. (Heidelberg 1909) 5, Abt. 1, 668.
[4]) K. Schick, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 79 (1906).

werden, woraus sich eine handliche dispersoidanalytische Methode ergeben würde. — Diese Angaben sollen nur zeigen, daß nicht die Methode als solche, sondern die Versuchsanordnung für den Mißerfolg der Bachmannschen Untersuchungen verantwortlich zu machen ist.

2. Methodik.

Die Methodik der Bestimmung ist sehr einfach. Hock (laut brieflicher Mitteilungen) verfährt folgendermaßen: „Hat man verschiedene Pulverproben (z. B. Kreide) mit einem Standardmuster zu vergleichen, so stellt man eine entsprechende Anzahl von Erlenmeyer-Kolben, beschickt etwa mit je 50 cm³ 30%iger Essigsäure, bereit, in die man gleichzeitig aus einer Papierrinne je 1 g der betreffenden Proben einschüttet, um nun unter gleichmäßigem Schütteln der Kolben auf einem gemeinsamen Brett (evtl. Schlitten einer langsam hin und her gehenden Schüttelmaschine) oder, bei nur einer zu vergleichenden Probe, unter entsprechendem Umschwenken beider Kolben mit je einer Hand, zu beobachten, welche Probe sich rascher löst (Uhr). Es ist bei homogen vermahlenen Pulvern natürlich nicht zu warten, bis sich alles gelöst hat; denn es können im feineren Material einige gröbere Brocken vorkommen, die erst später aufgelöst werden als die ganze Menge eines gröberen Pulvers, das gleichmäßiger gemahlen ist, dessen Hauptmenge aber sichtlich später verschwinden wird als die Hauptmenge des feineren Pulvers. Alle möglichen Folgerungen für die jeweilige Beurteilung eines Materials ergeben sich aus dem Verlauf eines derartigen Versuches von selbst.

„Ich habe immer mit Parallelproben der beschriebenen Art gearbeitet. Will man zahlenmäßig die Lösungsgeschwindigkeit des Standardmusters festlegen, so wird die Sache schon umständlicher, indem man eine Temperatur für die Versuche (oder eine Temperaturkurve für das Standardmuster) festlegen muß, auch Sorgfalt der Säurestärke, Rührung usw. entgegenzubringen hat. Dann aber kann man sich auf die Messung der Lösungsgeschwindigkeit allein der unbekannten Proben beschränken und diese bezüglich ihrer Kornfeinheit durch ganz bestimmte Zeiten charakterisieren."

Als hauptsächliche Fehlerquelle kommt die mangelhafte Rührung in Betracht; über deren Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit hat Klein[1]) umfangreiche theoretische Erwägungen angestellt. Diese basieren auf den Messungen von Bruner und Tolloszko[2]) über die Lösungsgeschwindigkeit von Kalziumsulfat in Wasser. Die Fig. 145 zeigt die Ergebnisse einer Untersuchungsreihe. Aus dieser graphischen Darstellung ersieht man, daß die Verdopplung der Umdrehungszahl des Rührers zu einer

[1]) A. Klein, Zeitschr. f. anorg. Chem. **137**, 56 (1924).
[2]) L. Bruner und St. Tolloszko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 23 (1903).

Verdopplung der Lösungsgeschwindigkeit führt. Aus diesem Grunde muß man die Rührgeschwindigkeit möglichst konstant halten.

Wenig Einfluß hatte nach Untersuchungen von Centnerszwer und Zablocki die Rührgeschwindigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium in Salzsäure[1]).

Hock schlägt vor, die Beendigung der Auflösung makroskopisch zu beobachten. In den meisten Fällen genügt diese Bestimmungsart. Die sehr berechtigte Einschränkung, daß man nicht die Auflösung sämtlicher Teilchen, sondern nur des feineren Anteils beobachten soll, führt keine Unsicherheit in diese Meßart ein. Es ist im Versuch nach den Erfahrungen des Verfassers sehr genau zu erkennen, wenn die feindisperse Phase, die infolge der Rührung die Gesamtflüssigkeit trüb erscheinen läßt, plötzlich verschwindet; die Flüssigkeit wird ruckartig klar, und einzelne gröbere Teilchen werden auf dem Boden liegend sichtbar.

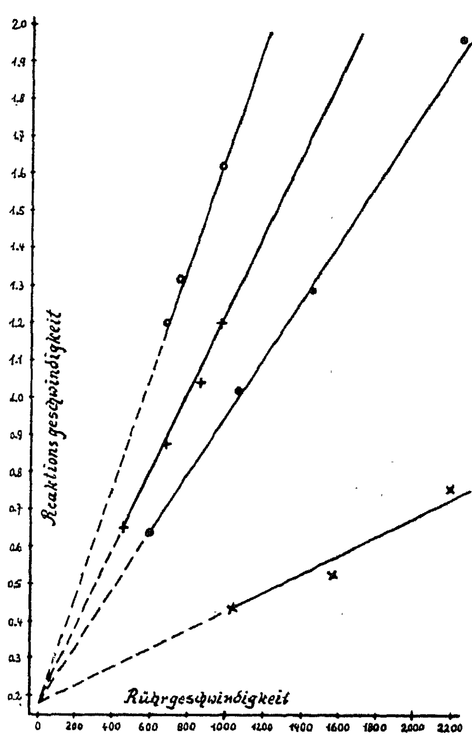


Fig. 145. Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Auflösegeschwindigkeit (nach L. Bruner und St. Tolloszko).

Ordinate: Auflösegeschwindigkeit von $CaSO_4$ in Wasser.
Abszisse: Rührgeschwindigkeit.

Zur genaueren Feststellung kann man sich mit Vorteil einer Methodik bedienen, die Fränkel und Heinz[2]) beschrieben haben. Mit Hilfe einer unpolarisierbaren Elektrode wird fortlaufend die elektromotorische Kraft des Elementes gemessen, das durch die genannte Elektrode, das Dispersionsmittel und eine Normal-Elektrode gebildet wird. Man erhält mit dieser Meßart Kurven (Ordinate: Zeit; Abszisse: EMK), die in ihrem Anfangsteil annähernd geradlinig sind; der Winkel, den diese Kurven mit der Abszisse bilden, ist ein Maß für den Dispersitätsgrad.

Auch diese Methode kann zu quantitativen Angaben der Teilchengröße führen, wenn man mit Systemen bekannter Korngröße die Auflösungs-

[1]) M. Centnerszwer und W. Zablocki, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 481 (1926).

[2]) W. Fränkel und H. Heinz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **133**, 155 (1924).

geschwindigkeit bestimmt. Durch Interpolation einer möglichst großen Zahl von Werten erhält man gut verwendbare Eichkurven.

Etwas gewagt erscheinende Ableitungen der absoluten Oberflächengröße und damit auch der absoluten Korngröße von Glaspulvern veröffentlichte Wolff[1]). Er verglich die Lösungsgeschwindigkeit der Glaspulver mit derjenigen von Glasplatten. Als Lösungsmittel verwendete er hauptsächlich 95° warme Lösungen von 290 g $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ und 50 g NaOH pro Liter, später „halb so konzentrierte Lösungen, deren Angriffsfähigkeit (? d. Verf.) nur etwa 10 % weniger betrug". Zunächst untersuchte Wolff den Einfluß der Rührgeschwindigkeit; er entschied sich auf Grund dieser Versuche für 300 Touren pro Minute für Platten und 400 Touren für Pulver. Dieser Unterschied dürfte wohl einem Vergleich nicht gerade dienlich sein. Nun bestimmte Wolff den Gewichtsverlust, den Pulver bzw. Platten in $^1/_2$ Stunde und in 2 Stunden erfahren. Die Übereinstimmung von Parallelversuchen ist nur in einzelnen Fällen besser als 12 %. Außer diesem Nachteil der Wolffschen Methode sind schwere Bedenken gegen die Zulässigkeit der Annahme, daß man Glasplatten ohne weiteres mit Glaspulvern vergleichen könnte, zu erheben. Wolff selbst schreibt von den scharfkantigen Splittern; diese dessenungeachtet in Würfel- oder Kugelgestalt anzunehmen, ist doch nicht angängig. Außerdem gehört tatsächlich Mut dazu, auch nur daran zu denken, aus Oberflächenbestimmungen Korngrößen zu berechnen, wenn die „Glassplitter meist spitz, zackig und voller Höhlungen sind".

Auch die Auflösungsgeschwindigkeit von Goldpulver in Salzsäure bei Zusatz von organischen Stoffen, wie Alkoholen, Phenolen, Glyzerin usw., ist nach Awerkiew[2]) von der Korngröße abhängig.

---

[1]) H. Wolff, Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 138 (1922).
[2]) N. D. Awerkiew, Journ. Russ. Chem. Ges. **35**, 714 (1903); **40**, 840 (1908); zit. n. P. P. v. Weimarn, Koll.-Zeitschr. **4**, 201 (1909).

Sechstes Kapitel.

Einige spezielle Methoden.

§ 35. Die dispersoidanalytische Koagulationsmessung.

1. Anwendungsgebiet.

Schon in der Frühzeit dispersoidwissenschaftlicher Forschung hatte man erkannt, daß die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte einer der hauptsächlichen Unterschiede zwischen groben, kolloiden und molekularen Zerteilungen ist. Während ein grobdisperses System durch Zusatz von Neutralsalzen in seinem Verhalten (z. B. der Gravitation gegenüber) fast nie geändert wird, pflegen die Suspensionskolloide „auszuflocken", d. h. unter dem Einfluß der Elektrolyte treten mehrere Primärteilchen zusammen, und die so gebildeten Sekundärteilchen erreichen meist eine Größe, bei der die Gravitation eine merkliche Wirkung ausübt; dann sedimentiert die disperse Phase, die vor dem Zusatz „stabil" gewesen war. Geht man weiter zu höher dispersen Systemen, so findet man bei den Molekulardispersoiden wiederum keine Einwirkung durch ionendisperse Zusätze, wobei chemische Umsetzungen selbstverständlich unberücksichtigt bleiben. Zusammenfassend kann man also sagen, daß nur die Kolloide elektrolyt-empfindlich sind.

Da es nun in der Natur nirgends sprunghafte Übergänge gibt, ist es klar, daß auch die Koagulation nicht scharf auf das Zerteilungsgebiet zwischen 0,1 μ und 1 $\mu\mu$ Teilchengröße beschränkt ist; sehr feine, noch mikroskopisch sichtbare Schwefelsuspensionen werden z. B. auch durch hohe Elektrolytkonzentrationen in ihrem Verhalten beeinflußt, und wenn sich diese Einwirkung in dem angeführten Beispiel auch nur auf einen Rückgang der Intensität der Brownschen Bewegung der Teilchen äußert, so ist dies (s. u.) als Vorstufe einer Koagulation anzusehen.

Wenn nun aber überall allmähliche Änderungen vorhanden sind, so muß man auch innerhalb des kolloiden Gebietes Unterschiede in der Intensität der Elektrolytwirkung feststellen können. Die Kurve in Fig. 146 zeigt schematisch die Elektrolytempfindlichkeit suspensoider Systeme. Auf Grund dieser Vorstellung muß es möglich sein, durch

Beobachtung der Elektrolytempfindlichkeit Schlüsse auf den Dispersitätsgrad eines kolloiden Systems zu ziehen, man muß also Koagulationsmessungen dispersoidanalytisch verwerten können. Diese Gedankengänge sind in systematischer Weise zuerst von v. Hahn[1]) ausgearbeitet worden.

Es wurden bisher nur die Suspensionskolloide behandelt. Das Anwendungsgebiet dispersoidanalytischer Koagulationsmethoden beschränkt sich im wesentlichen auf die nicht- oder schwachsolvatisierten Systeme, wie die Metallsole, einen Teil der Farbstoffsole usw.; bei den solvatisierten Systemen ist die Methode kaum anwendbar. Es ist bekanntlich einer der hauptsächlichen Unterschiede zwischen lyophilen und lyophoben Systemen, daß erstere große Elektrolytmengen benötigen, um in den grobdispersen Zustand überzugehen, letztere dagegen auf Zusatz von Spuren koagulieren. Das Ausflocken der Emulsoide wird gern mit „Aussalzen" bezeichnet; es ist bekannt, daß manche Eiweißstoffe die Sättigung des Dispersionsmittels mit leichtlöslichen Salzen vertragen, ohne auszuflocken, andere koagulieren gerade erst bei dieser höchstmöglichen Konzentration. Auf diese „Aussalzung" hat sich bis jetzt keine dispersoidanalytische Methode aufbauen lassen, denn nur allzusehr sind die erforderlichen Konzentrationen abhängig von der spezifischen Quellwirkung, von Diffusion usw.

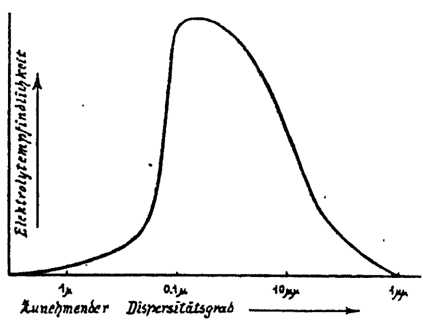


Fig. 146. Die Elektrolytempfindlichkeit disperser Systeme als Funktion des Dispersitätsgrades.

Ordinate: Elektrolytempfindlichkeit.
Abszisse: Dispersitätsgrad.

Bevor die Dispersoidanalyse kolloider Systeme mittels der Koagulationsmessung erörtert werden soll, ist noch eine kurze Betrachtung der Elektrolytwirkung auf Systeme der beiden anderen Zerteilungsgrade notwendig. Es wurde erwähnt, daß sehr feindisperse grobe Systeme bereits (wenn auch nur gering) auf Elektrolyt- und andere Zusätze reagieren. Z. B. ist die peptisierende Wirkung der Alkalien zu nennen; es erscheint wohl möglich, auf die Peptisationsmessung eine dispersoidanalytische Methode zur Erkennung der Teilchengröße noch grobdisperser, aber fast an der Grenze zu den Kolloiden stehender Systeme aufzubauen. Allerdings ist zu beachten, daß eine Peptisation wohl nur an Systemen mit vorgebildeten Primärteilchen möglich ist. — Auch auf molekular- und ionendisperse Systeme haben Zusätze bezüglich des Dispersitätsgrades

[1]) F.-V. v. Hahn, Diss. (Leipzig 1921). Siehe auch Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, III. Abt., 511.

Einfluß. Die Zurückdrängung der Dissoziation eines Salzes durch Zusatz eines Stoffes, der ein Ion mit dem Salz gemeinsam hat, ist als eine Verringerung des Dispersitätsgrades aufzufassen. Es erübrigt sich, auszuführen, daß diese Vorgänge nicht dispersoidanalytisch verwertbar sind.

2. Übersicht über Theorie und Methodik.

Da die Dispersoidanalyse mittels Koagulationsmessung nicht zu den Kardinalmethoden der Teilchengrößenbestimmung gehört, muß darauf verzichtet werden, auf die Theorie der Koagulation näher einzugehen; eine exakte Darlegung der vielen bisher aufgestellten Theorien würde auch einen Umfang einnehmen, der in keinem Verhältnis zur Bedeutung der Koagulationsmessung vom Gesichtspunkt des Dispersoidanalytikers aus stünde. Es mögen deshalb die folgenden kurzen Ausführungen genügen; Zwischen den vielfältigen und oft entgegengesetzten Theorien der Koagulation scheint nur auf dem auch anderwärts bewährten Wege eine Einigung erzielt werden zu können dadurch, daß man nicht einen bestimmten Faktor annimmt, der alle experimentellen Funde deuten soll, sondern mehrere, die sich ergänzen werden. Einzelne werden in bestimmten Fällen genügen; in anderen Fällen muß man aber mehr die anderen Faktoren berücksichtigen. Unter den vielen Theorien, die für die Stabilität — denn diese steht ja mit dem Dispersitätsgrad und der Koagulation im engsten Zusammenhang — maßgebend sein werden, ist die elektrische Ladung der dispersen Phase am meisten anerkannt. Indem sich die Teilchen gegen das Dispersionsmittel entgegengesetzt laden, erreichen alle den gleichen Ladungssinn, wodurch Abstoßung und somit Stabilisierung erfolgt (Billitzer)[1].

Nach diesen elektrischen Theorien erscheint als Grundbedingung für die Koagulation, daß die Ladung verringert wird. In erster Linie ist das stets durch Zusatz von Elektrolyten zu den Solen versucht worden. Die Methoden der Elektrolytkoagulation sind aber viel älter als die Anschauungen vom elektrischen Ladungssinne als stabilisierender Kraft. Obgleich Sulfidsole kein besonders geeignetes Material zur Beobachtung und Erforschung der Flockungsvorgänge darstellt, weil die chemische Natur ihrer dispersen Phase durchaus noch nicht genau bekannt ist, ferner der stets vorhandene Schwefelwasserstoffüberschuß stabilisierende Einflüsse haben kann[2], erkannte gerade an ihnen Berzelius[3], wie man die Solbildung verhindern, also sich bildende Kolloide ausflocken kann. In der dritten Auflage seines Lehrbuches (1834) bespricht er bei der Zersetzung

[1]) J. Billitzer, Zeitschr. f. physik. Chem. **45** (1903); **51** (1905).

[2]) Neuere Arbeiten von J. N. Mukherjee und N. Sen, Journ. Chem. Soc. **115** (1919), scheinen diesen Einfluß des gelösten Schwefelwasserstoffgases, der schon Spring, Bull. Soc. Chim. Paris (2) **48**, 165 (1887), bekannt war, zu bestätigen.

[3]) I. I. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 3. Aufl. (1834).

von Sulfowolframat durch Säure die Möglichkeit, daß das gebildete Sulfid durch das Filter geht. „Jedoch kann der gelöste Teil des Sulfides durch Zusatz von Salmiak oder Säure wieder niedergeschlagen werden." Bei Schwefeliridium und Schwefeleisen finden sich analoge Bemerkungen. Auch späterhin sind die Koagulationserscheinungen an Sulfidsolen weiteruntersucht worden. So sind hauptsächlich Schulze[1]), Prost[2]), Linder und Picton[3]), Hardy[4]) von den früheren Bearbeitern, Freundlich[5]), Freundlich und Schucht[6]), Kruyt[7]), Wo. Ostwald[8]), v. Hahn[9]) von den neueren Bearbeitern zu nennen. Die teils theoretischen, teils praktischen Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die Elektrolytkoagulation, die durchaus die wichtigste der Koagulationsmethoden darstellt.

Auf eine weitere Art der Koagulation wiesen verschiedene Autoren hin, nämlich auf die Flockungen von Solen durch Nichtelektrolyte. Schulze[10]) gibt an, daß Arsentrisulfidsol durch Harnstoff und Zucker geflockt werden kann; Spiro[11]) zeigte, daß auch Alkohol Eisenhydroxydsole flockt usw. Andererseits zeigte sich oft, daß auch nicht gelöste Substanzen koagulierend wirken können: eingetauchte Metallplatten (Philippson)[12]), Filtrierpapier, Glaswolle, entfettete Baumwolle (Marlarski)[13]), Kollodium und andere Membransubstanzen (Sahlbom und Fichter)[14]) usw. Von einer Verwendung von eingetauchten Metallplatten zur Messung der Koagulation im Sinne einer Dispersoidanalyse muß man absehen; der rein chemische Charakter der dispersen Phase fällt zu stark ins Gewicht, als daß Vergleiche zwischen verschiedenen Solen nur bei gleicher disperser Phase möglich wären. Dagegen konnte auf Grund der Sahlbomschen Filtrationsbeobachtungen ein neues Verfahren entwickelt werden, das in „Filtrationswerten" die Stabilität als Maß der Teilchengröße anzugeben gestattet.

---

[1]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2), **25**, 451 (1882).
[2]) H. Prost, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **14**, 312 (1887).
[3]) E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. **61**, 114 (1892).
[4]) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London **66**, 110 (1899).
[5]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 143 (1908).
[6]) H. Freundlich und H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. **80**, 564 (1912).
[7]) H. R. Kruyt, Koll.-Zeitschr. **22**, 81 (1918); **23**, 1 (1919).
[8]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **26**, 28 (1920).
[9]) F.-V. v. Hahn, Diss. (Leipzig 1921); Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen (Stuttgart 1922); Koll.-Zeitschr. **29**, 226 (1921) und a. a. O.
[10]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) **25**, 431 (1882).
[11]) K. Spiro, zit. n. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1919).
[12]) M. Philippson, Koll.-Zeitschr. **11**, 49 (1922).
[13]) T. Marlarski, Koll.-Zeitschr. **23**, 113 (1918).
[14]) N. Sahlbom und Fichter, Koll. Beih. **2**, 79 (1908).

Zu der großen Gruppe der Koagulationserscheinungen, die sich unter dem Namen „Flockung durch Zusätze" zusammenfassen lassen, gehört noch die gegenseitige Flockung zweier entgegengesetzt geladener Sole. Zu quantitativen Messungen läßt sich diese Flockungsart bei den meisten Suspensoiden nur schwierig anwenden, weil man nur schwer eine „Normallösung" des einen Soles herstellen kann, auf die, als unveränderliche Einheit, man die Flockung beziehen könnte.

Weitere Methoden, die Koagulation herbeizuführen, beziehen sich auf den Einfluß, den eine physikalische Veränderung des Dispersionsmittels haben kann. So ist die Temperaturänderung zu nennen, die sowohl bei Erhöhung als auch bei Erniedrigung koagulierend wirken kann. Die Beobachtung der Flockung bei dem Kochen der Sole bestätigte die Vermutung, daß die „Kochzeit", d. h. die Zeit des Kochens, die notwendig ist, um das gesamte Sol grobdispers werden zu lassen, ein Maß für den Dispersitätsgrad sein kann. Die Symbasie der Kochzeitkurven mit den Kurven anderer Koagulationsmethoden bestätigte diese Ansicht vollständig. Die Flockung durch Ausfrieren der Sole ergab zwar konstante Werte, doch konnte aus dem vorliegenden Material noch kein direkter Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer dispersoidanalytischen Methoden erkannt werden. Andere Beeinflussungen, wie durch Konzentrationserhöhung, ferner durch Röntgen-, Radium- und ultraviolette Strahlen, ließen sich bisher noch nicht zu quantitativen Methoden ausbauen. Nur für die Flockung durch den elektrischen Strom ergab sich eine Methode, der jedoch verschiedene, ihre Anwendbarkeit stark beeinträchtigende Nachteile theoretischer und praktischer Art anhaften.

3. Elektrolyte und Nichtelektrolyte als Koagulatoren.

Wie erwähnt, ist die Erscheinung, daß kolloide Lösungen durch Elektrolytzusatz ausgeflockt werden, altbekannt. Während die Koagulation qualitativ bereits von Berzelius (1834) festgestellt wurde, hat erst 1882 Schulze[1]) eine quantitative Untersuchung über die flockende Wirkung der Elektrolyte auf kolloides Arsentrisulfid veröffentlicht. Später erschienen von Linder und Picton[2]) und von Freundlich[3]) ähnliche Reihen, die gemeinsam nach Wo. Ostwald[4]) als Tabellen 101 bis 103 wiedergegeben sind, wobei unter Flockungsintensität die Anzahl Millimol des Koagulators verstanden sind, die 1 Liter des Soles auszuflocken vermögen. Hardy[5]) und Whetman[6]) leiteten dann aus diesen und

[1]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) **25**, 431 (1882).
[2]) H. Picton und S. Linder, Trans. Chem. Soc. 1895—1905 (hauptsächlich 4, 1928 [1905]).
[3]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903).
[4]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchem., 2. Aufl., 128 f. (Dresden 1922).
[5]) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. Chem. London **66**, 110 (1899); Amer. Journ. Phys. Chem. **4**, 235 (1900).
[6]) W. C. D. Whetman, Philos. Magaz. (5) **48**, 474 (1899).

ähnlichen Untersuchungen die „Wertigkeitsregel" ab, nach der sich die Flockungskraft der einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Ionen wie 1 : 10 : 100 verhalten soll. Diese Regel hat später exakten Messungen nicht quantitativ standgehalten[1]).

Tabelle 101.
Flockungsintensitäten einwertiger Ionen (nach Wo. Ostwald).

Elektrolyt	Flockungswert nach Schulze	Linder u. Picton	Freundlich
Essigsäure	ca. 14900		
$^1/_3\,H_3PO_4$	1290		
$^1/_2$ Oxalsäure	373		
$^1/_2\,H_2SO_3$	257		
$^1/_3\,K_3$-Zitrat			240
K-Azetat			110
$^1/_2\,Li_2SO_4$		124,4	
$LiNO_3$		109,0	
LiCl	185,4		58,4
$^1/_4\,K_4Fe(CN)_6$	181,2		
Na-Acetat	154,3		
$^1/_2\,K_2SO_4$	151,0	123,1	65,6
$^1/_2\,K_2$-Oxalat	151,2		
KNO_3	117,6	104,7	50,0
$^1/_2\,Na_2SO_4$	109,0	137,4	
KJ	107,3	102,2	
NaJ		117,0	
$^1/_2$ K-Tartrat	104,3		
$^1/_3\,K_3Fe(CN)_6$	100,5		
$NaNO_3$	100,4	110,8	
KCl	**97,9**	**(97,9)**	**49,5**
$KClO_3$	92,7		
NH_4NO_3	90,5	73,9	
NH_4J		73,9	
NH_4Br		73,9	
NH_4Cl	90,3	62,9	42,3
KBr	81,5	101,0	
NaBr		109,0	
NaCl	80,6	103,5	51,0
$^1/_2\,(NH_4)_2SO_4$	80,4	95,8	
$^1/_2\,H_2SO_4$	80,0	92,4	30,1
HNO_3	57,5	57,5	
HCl	49,4	58,7	30,8

[1]) Siehe die Zusammenfassung bei Wo. Ostwald (Koll.-Zeitschr. **26**, 29 [1920]) und bei F.-V. v. Hahn, Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen, 48 (Stuttgart 1922).

Tabelle 101 (Fortsetzung).

Elektrolyt	Flockungswert nach		
	Schulze	Linder u. Picton	Freundlich
HJ	49,4	57,5	
HBr		56,0	
Guanidinnitrat			16,4
$^1/_2 Tl_2SO_4$	8,36	1,60	
Strychninnitrat			8,0
Anilinchlorid			2,52
p-Chloranilinchlorid			1,08
Morphinchlorid			0,425
Neufuchsin			0,114

Tabelle 102.
Flockungsintensitäten zweiwertiger Ionen (nach Wo. Ostwald).

Elektrolyt	Flockungswert nach		
	Schulze	Linder u. Picton	Freundlich
$MgSO_4$	3,16	2,10	0,810
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	3,03		
$MnSO_4$	2,31	2,02	
$FeSO_4$	2,77	2,02	
$CoSO_4$		1,96	
$ZnSO_4$	1,86	1,68	
$NiSO_4$	1,88	1,65	
$CaSO_4$	2,64	1,60	
$NiCl_2$		1,52	
$CdCl_2$		1,46	
$FeCl_2$		1,42	
$Co(NO_3)_2$		1,37	
$ZnCl_2$		1,34	0,633
$CaCl_2$	0,26	1,31	0,649
$Ca(HCO_3)_2$	1,95		
$CaBr_2$		1,31	
$MgBr_2$		1,31	
$CoCl_2$		1,29	
$Sr(NO_3)_2$		1,29	
$Ca(NO_3)_2$		1,29	
$SrCl_2$		1,23	0,655
$Cu(NO_3)_2$		1,23	
$BaCl_2$	1,68	1,18	0,691
$MgCl_2$	1,05	1,14	0,717
$Ba(NO_3)_2$	1,84	1,14	0,687
$CdCl_2$		1,01	
$UO_2(NO_3)_2$			0,642
$CdBr_2$		0,954	
$CdSO_4$		0,924	
$CuSO_4$		0,911	
$Cd(NO_3)_2$		0,899	
$HgCl_2$		0,322	
$PbCl_2$		0,225	

Tabelle 103.
Flockungsintensitäten dreiwertiger Ionen (nach Wo. Ostwald).

Elektrolyt	Flockungswert nach Schulze	Linder u. Picton	Freundlich
$^1/_2\,Fe_2(SO_4)_3$		0,216	
$^1/_2\,Cr_2(SO_4)_3$		0,154	
$CrCl_3$	0,316		
$FeCl_3$	0,123	0,136	
$^1/_2\,Di_2(SO_4)_3$		0,080	
$^1/_2\,Al_2(SO_4)_3$	0,112	0,074	
$^1/_2\,La_2(SO_4)_2$		0,074	
$^1/_2\,Ce_2(SO_4)_3$		0,074	0,092
$AlCl_3$	0,090	0,062	0,093
$Al(NO_3)_3$			0,095
$NH_4Fe(SO_4)_2$		0,102	
$KCr(SO_4)_2$	0,141	0,092	
$KAl(SO_4)_2$	0,077	0,040	
$KFe(SO_4)_2$	0,063		
$NH_4Al(SO_4)_2$		0,040	

So hat z. B. Pappadá[1]) festgestellt, daß innerhalb einwertiger Salze die Koagulationswirkung mit dem Atomgewicht wächst in der Reihenfolge H · Cs · Rb · K · NH_4 · Na · Li.

Wie man aus der Tabelle 101 ersieht, nehmen die Alkaloide eine besondere Stelle ein; ihre Flockungskraft ist stärker als die der dreiwertigen Ionen; wie verschieden sie bei ähnlichen Alkaloiden sein kann, zeigt die Tabelle 104, bei der die Flockungswirkung gegenüber drei Sulfidsolen nach Messungen von v. Hahn[2]) wiedergegeben ist.

Tabelle 104.
Flockungswerte von Alkaloiden (nach F.-V. v. Hahn).
1 Liter des Soles wird ausgeflockt durch a-Millimol-Alkaloidlösung.

Alkaloid	Ag_2S n/350	HgS n/175	As_2S_3 1%
Normalkoagulator KCl	62	103	85
Äthylmorphinum hydrochloricum (Dionin)	0,025	0,3	$>0,5$
Atropinum sulfuricum	0,04	$>0,5$	0,03
Chininum hydrochloricum	0,005	0,05	0,003
Chininum sulfuricum	0,002	0,3	$>0,5$
Cocainum hydrochloricum	0,03	0,25	0,01
Codeinum hydrochloricum	0,04	0,25	0,005
Codeinum phosphoricum	0,075	0,4	0,008
Diacetylmorphinum hydrochloricum	0,02	$>0,5$	0,05
Morphinum hydrochloricum	0,075	0,45	—
Novocain	0,0175	0,38	$>0,5$
Strychninum nitricum	0,025	0,05	$>0,5$
Tropacocainum hydrochloricum	0,005	0,3	0,02

Die Tabelle zeigt, daß die Flockungswerte der verschiedenen Alkaloide bei den drei untersuchten Solen nicht in derselben Reihenfolge stehen. So

[1]) N. Pappadá, Koll.-Zeitschr. 4, 56, 83 (1909).
[2]) F.-V. v. Hahn, Wissenschaft und Industrie 2, 48 (1925).

versagt z. B. das bei Silbersulfidsolen höchst wirksame Novocain gänzlich bei Arsentrisulfidsolen; weiter zeigt sich eine geringe Flockungskraft des Atropinsulfates auf Quecksilbersulfid, während das Alkaloid die beiden anderen Sulfidsole stark flockt. Wenn schon bei chemisch so nahe verwandten Solen, wie es die drei untersuchten Sulfidsole sind, derartige Unterschiede auftreten, ist zu folgern, daß auch die Zahlen der Tabellen 101 bis 103, die die Flockungsintensität der Salze auf Arsentrisulfidsole darstellen, strenggenommen nur für dieses Sol gelten. Es ist zu erwarten, daß die Reihenfolge der nach ihrer Wirksamkeit geordneten Salze sich ändert, wenn es sich um die Koagulation anderer kolloider Systeme handelt; immerhin geben die Zahlen jedoch einen Anhaltspunkt für die Wahl eines Koagulators für die dispersoidanalytische Flockungsbestimmung; so wird man also z. B., wenn man durch Vorversuche gefunden hat, daß ein System gegenüber Salzzusatz sehr stabil ist, ein dreiwertiges Salz oder ein Alkaloid wählen; bei unbeständigen Solen greift man auf einwertige Salze, wenn nicht sogar auf organische Säuren zurück. In jedem Falle muß man natürlich solche Zusätze vermeiden, die mit der dispersen Phase chemisch reagieren können.

Bei dieser Auswahl ist ferner die Ladung der kolloiden Teilchen wichtig. Schulze[1]) hat festgestellt, daß für positiv geladene Teilchen das Anion des Koagulators maßgebend ist, für negativ geladene das Kation. Wenn also für ein negatives Arsentrisulfidsol sich die Flockungsintensitäten von NaCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ wie 1 : 10 : 100 verhalten sollen, stehen für ein positives Eisenhydroxydsol die Werte für NaCl, Na_2SO_4 · Na_3-Zitrat im Verhältnis von 1 : 10 : 100. Um mit möglichst geringen Koagulatormengen auszukommen, empfiehlt sich demnach zunächst eine elektrophoretische Bestimmung des Ladungssinnes.

Ein eigentlicher „Normalkoagulator“ hat aus verschiedenen Gründen nicht aufgestellt werden können. Wie bei anderen physikalisch-chemischen Angaben, wird auch hier das Kaliumchlorid bevorzugt.

Die in der Tabelle 102 aufgeführte Flockungsintensität der Alkaloide leitet bereits — soweit es sich um Alkaloidbasen (Novocain) handelt — zur Koagulation durch Nichtelektrolyte über; diese werden in ähnlicher Weise angewendet wie die Elektrolyte. Als koagulierende Substanzen kommen z. B. Harnstoff in Frage, dessen Wirksamkeit schon von Schulze[2]) festgestellt wurde, später wieder bezweifelt worden ist[3]), aber doch bei einzelnen Systemen [kolloides Eisenhydroxyd[4]), Nachtblau[5])] ein-

[1]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) **27**, 320 (1883).
[2]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) **25**, 431 (1882).
[3]) P. P. v. Weimarn, Kolloides u. kristalloides Lösen und Niederschlagen, 182 (Kioto 1921); N. Pihlblad, Diss. (Upsala 1918); Koll.-Zeitschr. **23**, 204 (1919).
[4]) Z. B. A. Dumanski, Koll.-Zeitschr. **1**, 300 (1907) u. a.
[5]) Nach nicht veröffentlichten Versuchen des Verfassers flockt Harnstoff Nachtblaulösungen dann aus, wenn diese mit Rohrzucker (1 %) versehen sind.

deutig festgestellt werden kann. Weiterhin flocken verschiedene Alkohole (Spiro)[1], Aldehyde usw. Auch die als Schutzkolloide bekannten emulsoiden Systeme, wie Gelatine, Agar usw., haben in ganz kleinen Konzentrationen zunächst eine flockende Wirkung (Freundlich)[2]. Die Technik der Koagulationsmessung mit diesen Flockungsmitteln lehnt sich, wie erwähnt, eng an die der Elektrolytflockung an.

4. Die quantitative Messung der Koagulation.

A. Die Herbeiführung der Koagulation.

Ebenso wichtig wie die Wahl eines geeigneten Koagulators ist die einer brauchbaren Methode zur Bestimmung eines Flockungswertes, d. h. der Elektrolytkonzentration, bei der das Sol sich zu entmischen beginnt. Da auch die Vergröberung ein kontinuierlicher Vorgang ist, muß man sich an eine genaue Definition eines Flockungspunktes halten. Natürlich kann eine statische Beobachtung eines kinetischen Vorganges nie ein klares Bild ergeben[3]. Wenn angängig, soll man also kinetische Methoden zur Erkennung des zeitlichen Verlaufes der Koagulation wählen. Zwei Wege der Koagulationsmessung kann man nun beschreiten. Man kann entweder die Konzentration des Zusatzes konstant halten und die Zeit messen, nach der die Entmischung eines kolloiden Systems bemerkbar zu werden beginnt, oder man kann die Zeit konstant halten und die Elektrolytkonzentration bestimmen, die zur Entmischung nach Ablauf der festgelegten Zeit nötig ist. Die erste Art wird man z. B. bei der Verwendung der kinetischen Flockungsmesser (s. u.) wählen, die zweite bei den verschiedenen halbquantitativen Methoden, die zunächst besprochen werden sollen.

Für die meisten Fälle der Praxis genügen Untersuchungen, die sich im Reagenzglas ausführen lassen[4], nämlich die Methoden von Schulze[5], die Titriermethode von Linder und Picton[6] und die Methode der Mischungsreihen[7].

a) Die Koagulationsmethode nach H. Schulze.

Schulze[8]) ermittelte (1882) die Flockungsintensitäten der einzelnen Sole so, daß er die Verdünnungen aufsuchte, bei denen eine Flockungswirkung eben noch eintritt. Im einzelnen verfuhr er folgendermaßen:

---

[1]) K. Spiro, zit. n. F.-V. v. Hahn, Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen, 52 (Stuttgart 1922).

[2]) H. Freundlich, Koll. Beih. **16**, 1 (1922).

[3]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **30**, 62 (1922).

[4]) Ausführlicher bei F.-V. v. Hahn, Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen (Stuttgart 1922).

[5]) H. Schulze (l. c.).

[6]) S. Linder und H. Picton, Trans. Chem. Soc. **4**, 1928 (1905).

[7]) Z. B. n. Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchem., 4. Aufl., 126 (Dresden 1922).

[8]) H. Schulze (l. c.).

Er fügte zu 10 ccm der betreffenden Elektrolytlösung 2—3 Tropfen Arsentrisulfidsol hinzu, mischte durch Umkehren des Reagenzglases einmal durch[1]) und bestimmte, welche Mischung nach 5 Sekunden trüb geworden war. Wie bei allen statischen Beobachtungen, muß man auch hier die Zeit festsetzen und konstant halten, wenn man die Koagulatorkonzentration variieren will. Bei dieser Art kann man nur die direkte Beobachtung zur Erkennung der eintretenden Koagulation benutzen.

Der hauptsächliche Vorteil der Methode ist, daß man mit einer sehr geringen Solmenge auskommt. Nach einiger Übung erreicht man bei der 8.—10. Probe die richtige Konzentration, dazu ist aber höchstens 1 ccm Sol erforderlich. Aus diesem Grunde wendet man die Schulzesche Flokkungsmethode mit Vorteil dann an, wenn man wenig Sol zur Verfügung hat. Außer den so oft geäußerten Bedenken gegen die Anwendung statischer Methoden der Koagulationsbestimmung ist noch ein anderer Nachteil erwähnenswert; hat man den Vergleich eines Systems, dessen disperse Phase farblos ist, mit einem System mit gefärbter disperser Phase anzustellen, so kann man oft Täuschungen unterliegen. Eine schwarze Trübung ist ohne optische Hilfsmittel viel eher und genauer zu erkennen als eine farblose. Der Vergleich eines Quecksilbersulfidsoles mit einem Zinksulfidsol würde also selten genau anzustellen sein.

b) Das Titrationsverfahren.

Linder und Picton, die ebenfalls die Flockung an Arsentrisulfid untersuchten, benutzten ein Verfahren, das auf einem „Titrieren" der Sole mit dem Elektrolyten beruht. Zu diesem Zwecke füllten sie den betreffenden Koagulator in mittlerer Konzentration in eine Bürette und ließen ihn tropfenweise in das Sol fließen, bis eine Trübung eintrat. Ihre Fällungswerte geben an, wieviel Moleküle der einzelnen Salze nötig sind, um denselben Effekt hervorzurufen wie ein Molekül Aluminiumchlorid als Einheit.

Diese Methodik scheint sehr einfach zu sein. Leider sind selbst die Werte bei genauestem Arbeiten nicht schärfer als mit einem möglichen Fehler von $\pm$ 10% anzugeben. Als Grund hierfür sind zwei Fehlerquellen anzuführen: Einerseits kann man den Endpunkt der Titration nicht scharf erkennen, anderseits erhält man eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Geschwindigkeit des Elektrolytzusatzes.

Die Erkennung des Endpunktes läßt sich bei negativen Solen durch ein Tüpfelverfahren genauer gestalten. Man gibt nach Zusatz einiger Tropfen des Elektrolyten einen Tropfen des Soles auf einen Filtrierpapierstreifen. Ist das Sol noch nicht geflockt, verteilt es sich gleich-

[1]) Auf exakte Durchmischung ist hierbei besonders zu achten; H. Freundlich und S. K. Basu (Zeitschr. f. physik. Chem. **115**, 203 [1925]) stellten den erheblichen Einfluß des Rührens auf die Koagulation hydrophober Sole fest.

mäßig über das Papier (siehe Figur 147 a), so daß nur in einer schmalen Randzone Zersetzung eintritt. Enthält dagegen der Tropfen neben kolloiden Teilchen schon grobdisperse, so entsteht ein farbiger Spiegel von der Größe des einfallenden Tropfens (Figur 147 b); nach allen Seiten

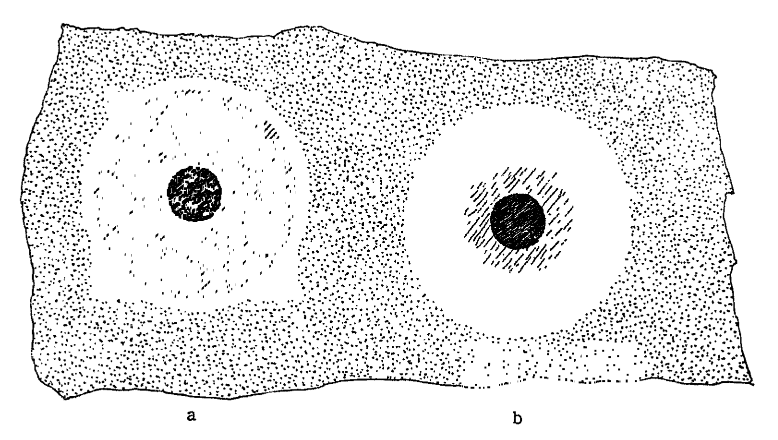


Fig. 147. Das Tüpfelverfahren zur Erkennung der Koagulation.

a) Das unzersetzte Sol kapillarisiert in dem Filtrierpapier.
b) Das reine Dispersionsmittel kapillarisiert im Filtrierpapier, während die koagulierte disperse Phase zurückbleibt.

desselben kapillarisiert aber das Dispersionsmittel heller in das Papier. Der Übergang ist sehr scharf erkennbar, so daß man etwa auf 5% genau titrieren kann. Man nimmt also als Endpunkt der Titration den Punkt an, wo die Trennung des Systems bei der Berührung mit dem Filtrierpapier erfolgt[1]). Bei Solen mit positiv geladener disperser Phase findet eine Zersetzung der kolloiden Lösung schon bei Berühren mit Filtrierpapier — auch ohne Koagulator — statt[2]).

Der andere Nachteil des Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit auf die Flockungswerte läßt sich nicht ohne weiteres beheben. Man findet nämlich die bemerkenswerte Tatsache, daß bei langsamer Zugabe des Koagulators mehr Elektrolyt verbraucht wird

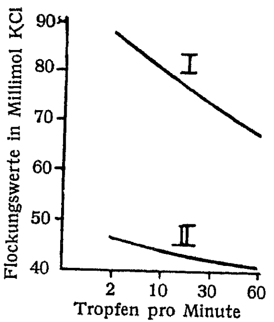


Fig. 148. Der Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit auf den Koagulationswert nach Linder und Picton (nach F.-V. v. Hahn).

Ordinate: Flockungswerte in Millimol KCl.
Abszisse: Titrationsgeschwindigkeit in Tropfen pro Minute.

[1]) Diese Methode ist zuerst in brauchbarer Form in Wo. Ostwalds Kl. Praktikum d. Kolloidchem., S. 138, entwickelt worden.

[2]) Siehe z. B. Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchemie, S. 72 (Dresden 1920); ausführlich bei F. Fichter und N. Sahlbom, Verh. d. Naturf.-Ges. zu Basel **21** (1910); N. Sahlbom, Kolloidchem. Beih. **2**, 79 (1910).

als bei schneller [Spring[1]), Freundlich[2])]. Außerdem sind die hohen Fällungswerte, die mit dieser Methode gefunden werden, zu hoch im Verhältnis zu den niedrigeren infolge der ganz variablen Volumenvermehrung, die durch den Zusatz der Elektrolytlösung eintritt. Je nach der Verdünnung des Soles ist aber auch sein Flockungswert verschieden.

Zur Erprobung dieser Methode untersuchte v. Hahn[3]) Quecksilbersulfidsole, die aus einer 0,1 molaren Lösung von Quecksilberzyanid in Wasser durch Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff erhalten waren, nach dem Titrationsverfahren. Die Titrierlösung war *n*/10 KCl. Die Tropfenzahl betrug im Falle A 2 gtt/Min., im Falle B 10 gtt/Min., im Falle C 30 gtt/Min. und im Falle D 60 gtt/Min. Angewendet wurden je 50 ccm des gleichen Soles. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 105 und Fig. 148 zusammengestellt. Kurve I bezieht sich auf die Anzahl Millimole KCl pro Liter des Soles, die Kurve II pro Liter des Endgemisches.

Tabelle 105.
Titrationsgeschwindigkeit und Elektrolytverbrauch (nach F.-V. v. Hahn).

Reihe	Koagulatorzusatz in gtt pro Minute	Titriert ccm	Millimol pro Liter des Soles	Endvolumen ccm	Millimol pro Liter des Endgemisches
A	2	44,0	88	94,0	46,6
B	10	40,5	81	90,5	44,8
C	30	36,5	73	86,5	42,3
D	60	34,0	68	84,0	40,5

c) Mischungsreihen.

Sowohl der Nachteil der starken Verdünnung der Sole, der der Schulzeschen Methode anhaftet, als auch der des ungleichen Volumens und des Einflusses der Titrationsgeschwindigkeit wird durch eine andere Art der Koagulationsbestimmung vermieden, die von den Eiweißchemikern schon seit langem angewendet wird.

Die Methode beruht darauf, daß man zu der gleichen Menge des Soles — etwa je 5 ccm — die gleiche Wassermenge zusetzt und nur den Elektrolytgehalt dieses „Zusatzes" variiert. Dadurch erhält man stets 10 ccm als Endvolumen.

B. Die Erkennung der Koagulation.

Die Erkennung der eingetretenen Koagulation erfolgt bei der Schulzeschen Methode durch Bestimmung der Trübung, bei der Linder und Pictonschen durch Tüpfeln; zur genauen Bestimmung kann man die erst-

[1]) W. Spring in Wo. Ostwalds Kl. Praktikum d. Kolloidchem.
[2]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 143 (1908).
[3]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 29, 229 (1921).

genannte Trübungsmessung in einem Nephelometer vornehmen (s. S. 80 ff.). In einigen Fällen wird diese durch den Umstand erleichtert, daß neben oder vor der Trübung Farbänderungen der Lösung eintreten. Diese sind bei Goldsolen[1]), Kongorubin[2]), ferner bei Silbersulfidsolen[3]), Selensulfidsolen[4]) und Schwefelsolen[5]) beobachtet worden. Die quantitative Änderung der Trübung und der Farbe kann man nach den auf S. 108 angegebenen Methoden bestimmen.

Andere statische Methoden sind die mikroskopischen Bestimmungen. Da kolloide Teilchen im Mikroskop nicht sichtbar sind (s. S. 38), kann man so verfahren, daß man in der Art der Mischungsreihen eine Elektrolytlösung zum Sol hinzufügt und nun unter dem Mikroskop die Zeit mißt, bis die ersten sichtbaren Sekundärteilchen erscheinen. Ein Nachteil der Methode ist, daß man es in den meisten Fällen von vornherein nicht mit optisch leeren Flüssigkeiten zu tun hat[6]). Einzelne Staubteilchen können eine Flockung vortäuschen. Andererseits erscheinen die sichtbaren Flocken nicht plötzlich, sondern es bilden sich zuerst nebelartige Stellen im Gesichtsfeld, die sich nach und nach mikroskopisch auflösen lassen[7]). Im Ultramikroskop, wo die groben Flocken als hell leuchtende Punkte mit schwächer leuchtendem Hof umgeben sichtbar sind, ist die Feststellung der Zeit nach dem Koagulatorzusatz deshalb nicht leicht zu bestimmen, weil die Flocken bei verdünnten Solen und dem sehr kleinen Gesichtsfeld oft erst mit Verzögerung in Erscheinung treten; auch hier ist die Entscheidung zwischen den einzelnen Teilchen und Flocken oft schwer.

Sodann kann zur Erkennung der eingetretenen Flockung die Filtration benutzt werden. Man kann diese nach der Art der Mischungsreihen vornehmen und sämtliche Gläser einer Serie nach gleicher Zeit filtrieren und durch Wiegen der getrockneten Filter feststellen, wieviel Prozent der dispersen Phase grobdispers geworden sind.

Alle bisher genannten Methoden führen nur zu statischen Messungen, und es kann nicht oft genug betont werden, daß kinetische Vorgänge nie durch Festlegen eines Punktes wiedergegeben werden können.

Eine für die meisten Zwecke der Dispersoidanalyse brauchbare kinetische Methode wurde von Wo. Ostwald und v. Hahn[8]) angegeben. Sie gründet sich auf die Verwendung der schon erwähnten Flockungsmesser (siehe S. 301—314). Es wurde an der angeführten Stelle gezeigt, daß die Flockungs-

[1]) A. Galecki, Koll.-Zeitschr. **10**, 169 (1912).
[2]) Wo. Ostwald, Koll. Beih. **10**, 179 (1919).
[3]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **27**, 172 (1920).
[4]) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 292 (1902); **42**, 325 (1904); **43**, 384 (1905).
[5]) R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **27**, 223 (1920).
[6]) P. Wolski, Koll. Beih. **13**, 137 (1921).
[7]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchem., 4. Aufl. (Dresden 1922).
[8]) Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **30**, 62 (1922).

messer sehr genau jede Sedimentation anzeigen. Diese tritt natürlich erst dann ein, wenn die kolloiden Teilchen durch Koagulation in den grobdispersen Zustand übergegangen sind. Die Messung dieser mit Hilfe der Flockungsmesser gestaltet sich nun folgendermaßen: Man setzt zu einem gewissen Volumen der kolloiden Lösung ein bestimmtes Volumen einer passend gewählten Elektrolytlösung zu und notiert die Zeit des Zusatzes. Dann füllt man nach gründlichem Durchmischen des Systems schnell in den vorbereiteten Flockungsmesser ein und liest nach Öffnen des Hahnes die Höhendifferenz ab. Wiederholt man die Ablesung in kurzen Zeitabständen, so wird man finden, daß die Höhendifferenz zunächst unverändert bleibt. Das System ist also noch in den kolloiden Dimensionen. Ziemlich plötzlich beginnt der Ausgleich des Höhenunterschiedes: Die Sedimentation setzt ein, ein Zeichen, daß ein Teil der dispersen Phase durch Zusammenballen oder Agglutination über die Grenze von etwa 0,1 μ gekommen ist. Man nennt die Zeit, bis die Abnahme der Niveaudifferenz einsetzt, die „Vorperiode“. Sie ist charakteristisch für die Stabilität eines Soles gegenüber dem verwendeten Elektrolyten und somit für die Teilchengröße des Soles.

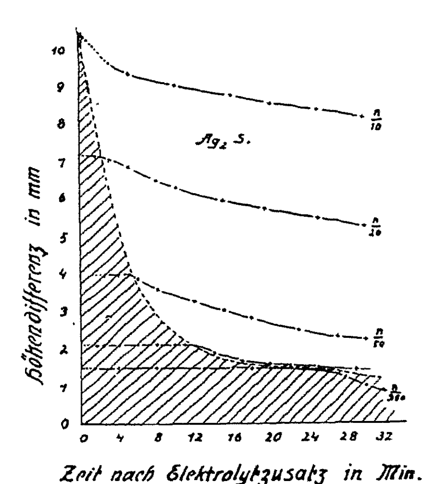


Fig. 149. Koagulationsmessung an Silbersulfidsolen (mittels Zweischenkelflockungsmesser) (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn).

Ordinate: Höhendifferenz in Millimeter.
Abszisse: Zeit nach dem Elektrolytzusatz in Minuten.
Die einzelnen Kurven entsprechen Solen, die in verschiedener Konzentration hergestellt waren.

Um einige Beispiele für die Leistungsfähigkeit des Zweischenkelflockenmessers zum Studium von Flockungsvorgängen zu geben, seien die folgenden Versuche kurvenmäßig unter Verzicht auf die theoretische Ausdeutung nach den Messungen von Wo. Ostwald und v. Hahn[1]) wiedergegeben:

„Fig. 149 stellt die Flockungen von Silbersulfidsolen dar. Als Abszisse ist die Zeit in Minuten nach dem Zusatz eines Elektrolyten (25 Millimol KCl pro Liter des Soles) aufgetragen, die Ordinate bedeutet die Höhendifferenz der Flüssigkeitssolen in Millimetern. Die verschiedenen Kurven zeigen die Flockung von Solen, die aus verschieden konzentrierten Reaktionsgemischen hergestellt worden sind. Man sieht z. B., daß das aus $n/10$ Silbernitratlösung hergestellte Sol sofort den Kurventypus einer groben Dispersion

[1]) Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 30, 65 (1922).

zeigt; die Sedimentation beginnt sofort. Umgekehrt beginnt bei einem Sol aus $n/350$ Reaktionsgemisch die Sedimentation erst nach 25 Minuten. Die aus mittleren Konzentrationen hergestellte Sole zeigt dazwischenliegende Kurven. Verbindet man die Punkte der ersten deutlichen Kurvenverschiebung miteinander, wie das in Fig. 148 durch die gestrichelte Linie geschehen ist, so erhält man eine „Stabilitätsfläche", die für den Dispersitätsgrad dieser Sole charakteristisch ist.

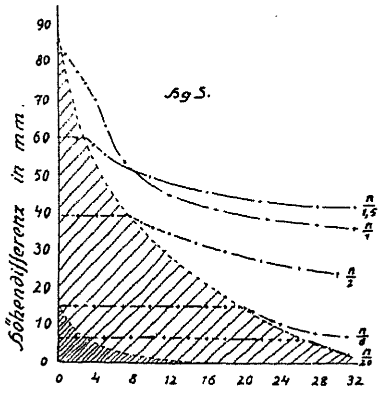


Fig. 150. Koagulationsmessung an Quecksilbersulfidsolen (mittels Zweischenkelflockungsmesser) (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn).
Erklärung siehe bei Fig. 149.

„Das zweite Beispiel, Fig. 150, zeigt die entsprechenden Verhältnisse bei Quecksilbersulfidsolen, die aus der Zyanidlösung durch Einleiten gasförmigen Schwefelwasserstoffes erhalten werden. Zum Vergleich der Stabilitätsverhältnisse von Silbersulfidsolen und Quecksilbersulfidsolen ist in Fig. 150 die Stabilitätsfläche der Silbersulfidsole (dicht schraffiert) im gleichen Maßstab nochmals eingetragen. Man erkennt sehr deutlich, wie außerordentlich viel stabiler die Quecksilbersulfidsole sind, die sich durch besonders hohen Dispersitätsgrad auszeichnen.

„Als weitere Beispiele sind in Fig. 151 und 152 die Einflüsse von Strömungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffes und von Einleitedauer auf den Dispersitätsgrad von Silbersulfidsolen dargestellt, wie sie statisch von v. Hahn[1]) beschrieben worden sind. Die Figuren stellen Sedimentkurven dar. Man sieht aus den Figuren, wie auch derartig feine Einflüsse auf die Stabilitätsverhältnisse mit dem Zweischenkelflockungsmesser studiert werden können. Insofern ist die Schärfe bedeutender als z. B. bei der statischen Bestimmung der Flockungswerte nach der Mischungsmethode; in letzterem Falle betragen die Unterschiede zuweilen nur 5—10 Millimol

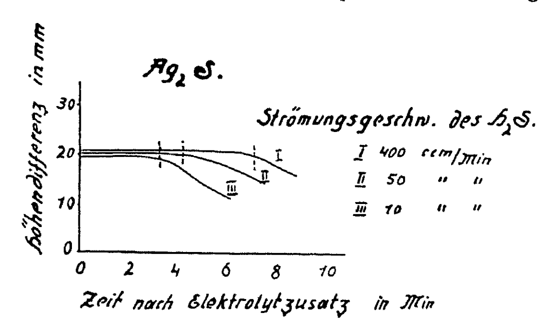


Fig. 151. Koagulationsmessung an Silbersulfidsolen, deren Dispersitätsgrad durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs variiert ist (mittels Zweischenkelflockungsmesser) (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn).
Erklärung siehe bei Fig. 149.

[1]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **29**, 139 (1921).

Elektrolyt pro Liter des Soles, was oft in die Größenordnung der Versuchsfehler fällt. Bei der kinetischen Methode ergeben sich, wie aus den Figuren ersichtlich, Unterschiede von 1,5—3 Minuten, Größen, die durchaus über die Fehlergrenze (etwa 10 Sek.) hinausgehen.

„Als Beispiele für koagulatiometrische Dispersoidanalysen mit dem Einschenkelflockungsmesser (siehe S. 312) sind in Fig. 153 die Bestimmungen an Silbersulfidsolen bei Zusatz von 25 Millimol KCl wiedergegeben. (Diese Figur entspricht Fig. 149 beim Zweischenkelflockungsmesser.) Die Abszisse stellt wieder die Zeit nach dem Elektrolytzusatz dar, die Ordinate die Höhe der Solsäule. Bei dem aus $n/10$-Reaktionsgemisch hergestellten Sol beginnt das Steigen der Säule sofort, bei $n/350$ erst nach 25 Minuten. Die anderen Sole liegen wieder dazwischen. Die absoluten Zahlenwerte der Punkte, bei denen der Anstieg beginnt, stimmen überein mit den entsprechenden beim Zweischenkelflockungsmesser. Eine Apparatkonstante tritt also nicht auf. Die Stabilitätsfläche beim Zweischenkelflockungsmesser reduziert sich beim Einschenkelflockungsmesser in eine Stabilitätsfluchtlinie, d. h. eine Gerade mit charakteristischer Teilung.“

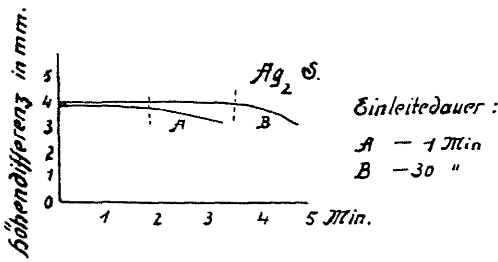


Fig. 152. Koagulationsmessung an Silbersulfidsolen, deren Dispersitätsgrad durch Änderung der Einleitedauer variiert ist (mittels Zweischenkelflockungsmesser) (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn).

Erklärung siehe bei Fig. 149.

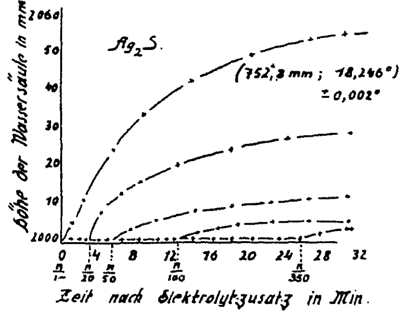


Fig. 153. Koagulationsmessung an Silbersulfidsolen (mittels Einschenkelflockungsmesser) (nach Wo. Ostwald und F.-V. v. Hahn).

Ordinate: Höhe der Wassersäule in Millimeter.
Abszisse: Zeit nach Elektrolytzusatz in Minuten.
Die einzelnen Kurven entsprechen Solen, die in verschiedener Konzentration hergestellt werden.

5. Die dispersoidanalytische Koagulation durch physikalische Einwirkung.

Die Koagulationsmessungen durch physikalische Einwirkungen erfordern andere Untersuchungsarten. Zunächst sei die Ausflockung von Solen durch Filtrierpapier erwähnt. Durch ausführliche Untersuchungen von Malarski[1]) wurde bewiesen, daß sich Filtrierpapier (Glaswolle, Baumwolle usw.) gegen Wasser negativ lädt. Filtriert man also kolloide Lösungen, so wird die

[1]) T. Malarski, Koll.-Zeitschr. **23**, 113 (1918).

Ladung der Teilchen eine Änderung erleiden; diese kann zur Ausflockung führen. Nach einer Angabe von v. Hahn[1]) kann man diese Erscheinung zur quantitativen Meßmethode ausbauen. Man ordnet 8—10 Trichter an einer Latte so an, daß ein in den oberen Trichter gegossenes Sol nacheinander alle Filter passieren muß. Man beschickt vor dem Gebrauch alle Trichter mit gewogenen Filtern, denen man bei besonders stabilen Solen eine gleichmäßig gewogene Menge von „quantitativem Filterschleim" [2]) zufügen kann. Nach dem Durchfiltrieren trocknet man wieder die Filter und bestimmt, wieviel Gewichtsteile der dispersen Phase in jedem Filter zurückgeblieben sind. Da die Ladung der Teilchen im Verhältnis zu ihrer Masse bei feinen Teilchen größer ist als bei gröberen, sind diese Kurven für gewisse Teilchengrößen charakteristisch. Auch hier kann man Standardkurven aufstellen. Der Vorteil dieser Untersuchungsart ist der, daß keinerlei Zusätze, die rein chemisch wirken können, gemacht werden müssen.

Eine andere Koagulationsmethode, deren Theorie auf das Verhältnis der Ladung eines Teilchens zu seiner Größe zurückgeht, ist die gegenseitige Flockung zweier Kolloide. Die Erscheinung, daß zwei kolloide Systeme, deren Teilchen entgegengesetzten Ladungssinn haben, sich gegenseitig bei einem bestimmten Verhältnis ausflocken, ist vor allem von Pelet-Jolivet[3]) und Buxton und Teague[4]) festgestellt worden. Setzt man nun ein kolloides System als „Normalkoagulator" konstant, so gelingt es, das andere dispersoidanalytisch zu kennzeichnen. Die meisten Metallsole haben negative Ladung; zu ihrer Ausflockung bedient man sich positiv geladener Farbstoffsole, wie Kongorot, Janusgrün, oder positiv geladener Hydroxydsole, Eisenhydroxyd usw., die leicht herstellbar und längere Zeit unverändert haltbar sind. Man benutzt zur Bestimmung der flockenden Konzentration gern das Titrationsverfahren, wobei man den Flockungspunkt durch Tüpfeln (siehe S. 448) feststellen kann. Solange man die Flockung noch nicht erreicht hat, erhält man auf dem Filtrierpapier einen dunklen Fleck, über den hinaus das im Überschuß vorhandene Sol (an der Farbe erkennbar) kapillarisiert; am Flockungspunkt erhält man nur einen dunklen Fleck, und reines Dispersionsmittel zieht in das Papier; ist man über den Punkt hinweggegangen, so kapillarisiert die andere kolloide Lösung. Der eigentliche Flockungspunkt ist sehr scharf zu erkennen.

Ein Beispiel, das Wo. Ostwald[5]) angegeben hat, möge dies erläutern:

---

[1]) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. 29, 231 (1921).

[2]) Von der Firma Schleicher & Schüll (Düren i. Rhld.) zu beziehen.

[3]) L. Pelet-Jolivet und L. Le Grand, Koll.-Zeitschr. 2, 42 (1908).

[4]) O. Teague und B. H. Buxton, Koll.-Zeitschr. 2, 45 (2. Suppl.-Heft) (1906).

[5]) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchem., 138 (Dresden 1920).

1,5 ccm 0,01% Kongorot titriert mit 0,33% Nachtblau

0,50 ccm	Nachtblau	roter Spiegel
0,99 ccm	„	dasselbe, aber schwächer
1,37 ccm	„	dasselbe, noch schwächer
1,64 ccm	„	indifferenter Spiegel
1,84 ccm	„	schwacher, blauer Spiegel
2,06 ccm	„	deutlich blauer Spiegel.

Der obenerwähnte Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit auf den Koagulatorverbrauch scheint hierbei nicht in dem Maße störend wie bei der Elektrolytkoagulation aufzutreten. Auch bei dieser Methode arbeitet man mit Standardwerten, wenn man die relativen Messungen in absolute verwandeln will.

Neben den vielen praktisch zu Dispersoidanalysen kaum in Frage kommenden physikalischen Flockungsbestimmungen (mit Hilfe des elektrischen Stromes, strahlender Energie[1])) ist nur eine erwähnenswert, nämlich die Koagulation beim Kochen der Sole. Schon die ältesten Forscher, die über kolloide Lösungen bewußt oder unbewußt gearbeitet haben (Berzelius[2]), Faraday[3]), Graham[4]) u. a.), geben als Zeichen der Stabilität eines Soles an, daß man es, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, kochen kann. Auch Winssinger[5]) berichtet vom Einfluß des „Ébrouillement". Zsigmondy[6]) stellt die Kochbeständigkeit seiner Goldsole gegenüber den Gold-„Suspensionen" Richters[7]) und Freundlichs[8]) geradezu als Beweis auf, daß seine Sole höher dispers sind. In der Tat flockt ein System um so schneller durch Kochen aus, je gröber dispers seine Teilchen sind. Wie aus Svedbergs[9]) Versuchen geschlossen werden kann und v. Hahn[10]) quantitativ zeigte, kommt die Koagulation durch eine Adsorption an der Grenzfläche Flüssigkeit—Dampf zustande. Es handelt sich also darum, nicht nur das Sol bis zum Siedepunkt zu erhitzen, sondern in lebhaftes Kochen zu bringen, was am besten reproduzierbar möglich ist durch Eintauchen eines Kölbchens mit dem Sol in ein siedendes Bad, dessen Kochpunkt einige Grade über dem Kochpunkt des Soles liegt. Man kann nun entweder die Kochzeit bestimmen, nämlich die Zeit, die man ein Sol sieden lassen muß, bis es vollständig koaguliert ist, oder den Kochwert, d. h. den Gewichtsanteil der dispersen Phase in Prozenten, der nach einstündigem

1) Zusammenfassung s. F.-V. v. Hahn, Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen, 73 (Stuttgart 1922).
2) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. (1834).
3) M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. **147**, 154 (1857).
4) Th. Graham, Liebigs Ann. **121**, 55 (1862).
5) G. Winssinger, Bull. Acad. Roy. Belge **1888**, 390.
6) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 160 (1900).
7) J. B. Richter (Breslau 1802); zit. n. W. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **4**, 5 (1909).
8) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903).
9) The Svedberg, Koll.-Zeitschr. **1**, 103 (1908).
10) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **29**, 233 (1921).

Kochen grobdispers geworden ist; letzteren bestimmt man durch Filtrieren durch ein gewogenes Filter sofort nach Beendigung des Kochens, da die einmal begonnene Vergröberung auch nach Aufhören des Kochens fortschreitet.

Auch der entgegengesetzte Temperatureinfluß, der Übergang zur festen Phase durch Gefrieren, ist benutzt worden, um die Stabilität und somit den Dispersitätsgrad zu untersuchen (Malfitano und Moschkoff[1]). Es ergaben sich ähnliche Kurven wie bei der Kochwertbestimmung.

6. Die dispersoidanalytische Verwertung der Koagulationsmessungen.

Es entsteht nun die Frage, wie man die nach den verschiedenen Koagulationsmethoden gewonnenen Werte für eine Dispersoidanalyse benutzen kann. Ganz allgemein zeigen die Flockungswerte ja nur an, wie stabil ein Sol gegenüber einem Elektrolytzusatz ist. Diese Stabilität kann einmal hervorgerufen oder geändert sein durch Zusatz, z. B. von Schutzkolloiden. Durch Hinzufügen eines emulsoiden Systems zu einem suspensoiden kann dieses, wie bekannt, auch wenn der Zusatz nur gering ist, weitgehend die Eigenschaften emulsoider Systeme annehmen. Zu denen gehört aber neben anderen auch die Stabilität gegenüber Zusätzen von Elektrolyten, gegenüber Kochen, Filtrieren usw. So werden also zunächst die Koagulationsmethoden nur auf ungeschützte Sole Anwendung finden können.

In ungeschützten Solen jedoch hängt die Stabilität gegenüber flockenden Einflüssen weitgehend vom Dispersitätsgrad ab. „In dem kleinen Gebiet von 0,1 μ bis 1 $\mu\mu$ können immerhin sehr verschiedene Teilchengrößen vorkommen; so ist eine Suspension denkbar, die nahe den groben Dimensionen steht; sie wird schon durch geringen Zusatz zum Ausflocken gebracht. Anders ist es mit Solen, deren Teilchengröße der unteren Grenze des kolloiden Gebietes nahesteht; sie hat natürlich, da alle Übergänge kontinuierlich sind, schon fast die Eigenschaften der echten Lösungen, läßt sich also schwer und nur durch hohe Elektrolytkonzentrationen ausflocken[2].“ Bei gleicher Elektrolytkonzentration wird im zweiten Falle die Flockungszeit erheblich länger sein; nimmt man z. B. an, daß durch eine gewisse Elektrolytkonzentration die Teilchen im Laufe einer Minute immer auf das Doppelte anwachsen, so würden für ein Teilchen von 5 $\mu\mu$ fünf Minuten erforderlich sein, bis es die Grenze zum grobdispersen Gebiet (0,1 μ) erreicht. Ein anderes Teilchen von 50 $\mu\mu$ Größe braucht dazu nur zwei Minuten.

So kann die Koagulationsmethode zunächst dazu dienen, relative Unterschiede zwischen gleich hergestellten Solen gleicher chemischer Zusammensetzung festzustellen. Es ist z. B. von Wichtigkeit, bei Kollargol

---

[1]) G. Malfitano und A. Moschkoff, Compt. rend. **150**, 710 (1910); Ref. Koll.-Zeitschr. **7**, 56 (1900).

[2]) Nach F.-V. v. Hahn, Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen, **47** (Stuttgart 1922).

und anderen zur Injektion bestimmten Metallsolen die relative Teilchengröße zu kennen, da deren Wirkung mit dem Dispersitätsgrad weitgehend schwankt[1]). Zur absoluten Messung kann man wie bei der Sedimentationsmessung grober Systeme mittels der Flockungsmesser (s. § 21) Standardwerte festlegen. Man unterzieht sich zu diesem Zwecke einmal der Mühe, verschiedene disperse Systeme mit Hilfe der optischen Methode (§ 7) auf ihren wirklichen Dispersitätsgrad zu untersuchen, und bestimmt von diesen die Vorperioden unter genau den gleichen experimentellen Bedingungen, unter denen man dann das zu untersuchende Sol dispersoidanalysieren will.

In ähnlicher Weise lassen sich für alle Koagulationsmessungen Standardkurven aufstellen; der Vorteil der Messung liegt darin, daß die umständliche und zeitraubende ultramikroskopische Messung nur einmal notwendig ist und jedes neue Sol auf die so festgelegten Dispersitätsgrade bezogen werden kann.

§ 36. Die Dispersoidanalyse mittels Röntgenstrahlen.

Den meisten der beschriebenen Methoden der Dispersoidanalyse haftet der Nachteil an, daß es schwer, wenn nicht unmöglich ist, zwischen Primär- und Sekundärteilchen zu unterscheiden oder, mit anderen Worten, daß man in Koagulaten nicht die Größe der ursprünglich vorhandenen Teilchen feststellen kann. Scherrer[2]), der als erster die modernen Forschungsmethoden der Röntgenologie auf disperse Systeme anwandte, hat eine Methode ausgebaut, nach der man die Größe der Primärteilchen, vor allem wenn diese in kolloider Dimension sind, bestimmen kann.

Nach Debye und Scherrer[3]) kann man die röntgenographischen Messungen nicht nur an ausgebildeten und im Raum nach bestimmten Grundsätzen orientierten Kristallen ausführen, sondern auch an regellos orientierten Teilchen, also an „sehr kleinen, völlig amorph aussehenden Pulvern“ usw. Wegen der Einzelheiten der theoretischen Grundlagen der Methoden muß auf die Originalarbeiten[4]) verwiesen werden. Hier sei daraus nur folgendes erwähnt: Wenn ein Röntgenstrahl auf eine Kristallfläche fällt, so kann er unter bestimmten Bedingungen reflektiert werden; diese reflektierten Strahlen werden dadurch erkannt, daß sie eine photographische Platte schwärzen. Damit nun die Reflexion stattfinden kann, wenn ein Röntgenstrahl von der Wellenlänge λ mit dem Glanzwinkel φ auf eine Kristallfläche

---

[1]) Z. B. schwankt die Giftigkeit von Arsenpräparaten stark mit dem Dispersitätsgrad, s. z. B. H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin, 4. Aufl., 388 (Dresden 1922).

[2]) P. Scherrer, Göttinger Nachr., Sitzung vom 26. Juli 1918.

[3]) P. Debye und P. Scherrer, Physik. Zeitschr. 17, 277 (1916).

[4]) Siehe z. B. die Zusammenfassung der röntgenographischen Kolloidforschung von P. Scherrer in R. Zsigmondys Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 387—409 (Leipzig 1920).

fällt, die zugleich Netzebene mit dem Netzabstand d ist, muß die Gangdifferenz zwischen an aufeinanderfolgenden Netzebenen reflektierten Strahlen ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge sein; dies wird durch die Formel

$$n \lambda = 2\, d \sin \varphi$$

ausgedrückt.

In einem mikrokristallinen Pulver kommen die Kriställchen und damit auch die Netzebenen in allen möglichen Orientierungen vor. „Wenn man ein solches Pulver also mit einem dünnen Bündel monochromatischen Röntgenlichtes durchstrahlt, so wird es stets Kriställchen geben, die so orientiert sind, daß für eine bestimmte Netzebenenschar derselben die oben angegebene Reflexionsbedingung erfüllt ist. Bei anders gelagerten Kriställchen sind es wiederum andere Netzebenenscharen, die gerade reflektieren; oder dieselbe Schar ist so gelagert, daß sie in zweiter Ordnung reflektiert usf. Jedenfalls erhält man unter bestimmten Winkeln ϑ, den verschiedenen, im Kristall vorkommenden Netzebenenabständen d entsprechend, reflektierte Strahlung. Diese zu einem bestimmten Winkel ϑ gehörigen Strahlen bilden, wegen der völligen Symmetrie der Erscheinung in bezug auf den Primärstrahl, den Mantel eines geraden Kreiskegels mit dem Öffnungswinkel $2\,\vartheta$.

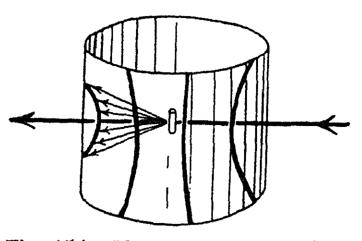


Fig. 154. Kamera zur Aufnahme von Röntgendiagrammen von Pulvern (Schema nach P. Scherer).
Erklärung im Text.

„Um die auftretenden Interferenzen alle mit einem Schlage zu bekommen, benützt man eine zylindrische Kamera, in deren Achse das Kristallpulver in Form eines gepreßten Stäbchens aufgestellt wird.

„Längs der ganzen Innenwand der Kamera befindet sich der zylindrisch gebogene Film, in den die auf Kegeln um den Primärstrahl reflektierten Strahlen die charakteristischen Kurven vierten Grades einschneiden. Nach der Aufnahme wird der Film aufgerollt und ausgemessen" (Scherrer, l. c.). (Die Versuchsanordnung ist in Fig. 154 schematisch dargestellt.)

Auf die experimentelle Anordnung kann nicht näher eingegangen werden, sie ist in allen Spezialwerken zu finden.

Die so erhaltenen Röntgenogramme können nach drei Richtungen hin ausgewertet werden, nämlich nach Lage, Intensität und Breite der Interferenzen. Aus der Lage der Interferenzen kann man die Form des Elementarbereichs bestimmen, aus der Betrachtung der Intensitätsverhältnisse auf die Lage der Atome schließen; beide Bestimmungen interessieren im Rahmen dieser Zusammenstellung nicht. Hingegen ermöglicht die Ausmessung des Intensitätsverlaufs eine dispersoidanalytische Schlußfolgerung, denn „der Intensitätsverlauf (die Breite) der auf dem Film auftretenden Interferenzlinien ist abhängig von

der Größe der in dem durchstrahlten Kristallpulver vorhandenen Teilchen. Wie wir nachher sehen werden, erreicht die Breite der Interferenzlinien gerade in dem Gebiet, in dem die Substanz den Dispersitätsgrad eines Kolloides hat, solche Werte, daß sie gut meßbar wird. Man kann durch Messung der Linienbreite auf die Größe der bestrahlten Teilchen zurückschließen, und dadurch erreicht diese Frage nach dem „Auflösungsvermögen eines Raumgitters", die bisher in der Röntgenometrie völlig vernachlässigt wurde, hohe Bedeutung.

„Daß Teilchengröße und Linienbreite zusammenhängen müssen, macht man sich am besten klar durch Betrachtung des optischen Analogons zu den Röntgeninterferenzen, welches wir in den gewöhnlichen Gitterspektren vor uns haben. Läßt man ein paralleles Bündel einfarbigen Lichtes auf ein Gitter fallen, so interferieren die an den einzelnen Gitterfurchen abgebeugten Lichtwellen miteinander, und es entsteht eine Helligkeitsverteilung mit scharfen Maxima (den Spektrallinien). Die Lage dieser Maxima hängt nur ab von der Wellenlänge des Lichtes und den Gitterkonstanten (Abstand aufeinanderfolgender Furchen). Sie ist dieselbe, ob das Gitter nur wenige oder aber sehr viele Furchen besitzt. Ein Gitter mit 10 Furchen hat die Maxima an derselben Stelle wie ein solches mit hunderttausend Furchen, wie es in der Spektroskopie verwendet wird, insofern nur die Furchenabstände identisch sind. Was sich mit der Zahl der Furchen ändert, das ist die Schärfe der Maxima (die Breite der erzeugten Spektrallinien). Die Breite der Maxima ist umgekehrt proportional der Furchenzahl, außerdem abhängig von der Lage der einfallenden und beobachteten Lichtwelle gegenüber der Gitternormalen.

„Obwohl zwischen der Beugung an einem Raumgitter und einem gewöhnlichen Gitter tiefgehende Unterschiede bestehen, so können wir doch vermuten, daß bei den Röntgenstrahlinterferenzen die mit Atomen besetzten Netzebenen des Kristalls die Rolle der Gitterfurchen spielen. Denn von den Netzebenen gehen die vielen gleichartigen Wellenzüge aus, die miteinander interferieren. Weil der Abstand der Gitterebenen so klein ist (ca. 10^{-8} cm), so ist schon bei geringer Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen in den Kristall (z. B. 10^{-3} cm) die Zahl der reflektierenden Ebenen so groß, daß sehr scharfe Maxima entstehen müssen. Man muß schon zu außerordentlich geringen Kristalldimensionen übergehen, wenn die Breite der Maxima sichtbar werden soll. Eine Überschlagsrechnung, die hier nicht ausgeführt werden soll, zeigt, daß die Verbreiterung bei 10^{-5} bis 10^{-6} cm Kristalldurchmesser anfängt, meßbar zu werden. Teilchen dieser Größe sind aber Kolloidteilchen. Auf Grund dieser Überlegung können wir also erwarten, daß, falls das einzelne Kolloidteilchen kristallinische Struktur besitzt, wir die Größe desselben messen können. Ob das einzelne Teilchen kristallinische Struktur hat oder nicht, gibt sich außerdem sofort an dem Auftreten oder Ausbleiben der für den Kristall charakteristischen Interferenzen zu erkennen.

„Eine genaue Durchführung der Rechnung für würfelförmige Kriställchen von der Kantenlänge Λ ergibt für die Halbwertsbreite (unter der Halbwertsbreite einer Spektrallinie versteht man ihre Breite, genommen zwischen den Punkten, an denen die Intensität die Hälfte des Maximalwertes beträgt) des bei ϑ auftretenden Maximums

$$B = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}} .$$

λ ist die benutzte Wellenlänge.

„Wir sehen, daß die Breite des Maximums im wesentlichen von zwei Faktoren abhängt:

„1. vom Verhältnis der Seitenlänge des Kristalls zur Wellenlänge. Je kleiner die durchstrahlten Teilchen, um so breiter sind die Interferenzen;

„2. vom Winkel ϑ, unter dem eine Interferenz auftritt. Je größer der Winkel ϑ, um so breiter werden die Interferenzen unter sonst gleichen Umständen.

„Diese beiden Abhängigkeiten werden vom Experiment bestätigt" (Scherrer, l. c.).

Nach dieser Methode hat Scherrer[1]) z. B. zwei kolloide Goldpräparate, die in reversibler Form als Pulver vorlagen, dispersoidanalytisch ausgemessen, nämlich ein Präparat von kolloidem Gold von Heyden und ein Goldpräparat von Zsigmondy. Bei ersterem, für das die darstellende Firma eine Teilchengröße von 10 $\mu\mu$ angibt, fand Scherrer 8,62 $\mu\mu$ Kantenlänge; für das Zsigmondysche Präparat, bei dem die osmotische Dispersitätsmessung 1,6 $\mu\mu$ Teilchengröße ergab, wurden 1,86 $\mu\mu$ gefunden, wobei „die Halbwertsbreiten infolge der Überlagerung der Linien etwas zu klein gemessen wurden; durch diesen Fehler würde dann das Teilchen ein wenig zu groß erscheinen". Man sieht also, daß die Messung des Dispersitätsgrades mittels Röntgenographie gute Werte liefert.

Nach derselben Methode bestimmte Herzog[2]) die Kristallgröße der Zellulose zu 10 $\mu\mu$; da es sich hierbei um disperse Teilchen in einem festen Strukturverband handelte, war keine andere dispersoidanalytische Methode verwendbar.

Scherrer und Herzog arbeiteten nur mit festen Substanzen, also reversibel eingetrockneten Solen. Um flüssige Systeme zu untersuchen, ließ Björnstahl[3]) das Sol in einem feinen Zylinder durch die Mitte der Kammer strömen; hierdurch wird vermieden, daß die Sole unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen zu schnell koagulieren, was aber, da nur der

---

[1]) P. Scherrer, in Zsigmondys Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 399 (Dresden 1920).

[2]) R. O. Herzog, Koll.-Zeitschr. **37**, 357 (1925).

[3]) Björnstahl, zit. n. A. Kuhn, Koll.-Zeitschr. **37**, 377 (1925).

Dispersitätsgrad des Primärteilchen bestimmt wird, ohne Einfluß auf das Messungsergebnis sein würde.

Der Bestimmungsart der Teilchengröße mittels Röntgenstrahlen haften zwei Nachteile an; aus methodischen Gründen muß man sehr hochkonzentrierte Sole verwenden, was ohne Änderung der Teilchengröße nur selten möglich ist. Ferner folgt aus der Theorie der Röntgenoskopie, daß man nur solche Systeme untersuchen kann, deren Teilchen kristallin sind, da amorphe Teilchen keine Interferenzstreifen ergeben würden.

§ 37. Die dispersoidanalytische Viskositätsmessung.

1. Absolute Dispersoidanalyse.

Zur Berechnung der Viskosität eines dispersen Systems stellte Einstein[1]) folgende Formel auf:

$$\eta' = \eta\ (1 + 2{,}5\,\varphi)\,,$$

worin η' die Viskosität der Suspension, η die des Dispersionsmittels und φ das Volumen der Teilchen pro Kubikzentimeter der Suspension bedeutet. In diesen Formeln findet sich kein Faktor, der auf die Teilchengröße Bezug nimmt; erstmalig in den Versuchen Odéns[2]) zeigte sich ein merkwürdiger Unterschied in der Viskosität zweier Schwefelsole, deren Dispersitätsgrad ca. 100 $\mu\mu$ (Sol A) und ca. 10 $\mu\mu$ (Sol B) war. Aus diesen Zahlen berechnete nun Hatschek[3]) die Adsorptionshüllen, indem er die Dichte des Schwefels rund gleich 2 setzte und die Gewichts- auf Volumenprozente reduzierte. Dann ergeben sich die folgenden Zuwachswerte an Viskosität (Wasser = 1) für die beiden Sole:

Volumenproz. disp. Phase	Viskositätszuwachs A	Viskositätszuwachs B	Verhältnis B:A
5	0,20	0,30	1,50
10	0,50	0,72	1,44
15	1,00	1,38	1,38
20	1,75	2,63	1,50

Für das niedriger disperse Sol stimmt der Zuwachs anfangs sehr gut mit einer Formel Hatscheks, nach der der Prozentzuwachs an Viskosität nahezu genau 4,5 mal der Zuwachs an disperser Phase ist. Das hochdisperse Sol dagegen zeigte durchgehend eine höhere Viskosität, und zwar ist das Verhältnis B : A bei verschiedenem Gehalt ziemlich konstant, im Durchschnitt rund 1,45.

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289 (1906).
[2]) S. Odén, Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 709 (1912).
[3]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **11**, 283 (1912).

„Nehmen wir nun die Richtigkeit der Viskositätsformel und somit die Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrad und das lineare Anwachsen mit dem Volumen an disperser Phase als zugegeben an, so erklärt sich die höhere Reibung des hochdispersen Systems sowie die annähernde Konstanz des Verhältnisses zwischen der Reibung des hochdispersen und der des submikroskopischen Sols in einfachster Weise. Das wirksame Volumen des ersteren ist eben, im Einklang mit den vorstehenden Ausführungen, durch die Adsorptionshüllen vergrößert. Das Verhältnis der wirksamen Volumina ist selbstverständlich gleich dem Verhältnis der beobachteten Reibungen, und wir können somit aus den Daten die Dicke der Adsorptionshüllen berechnen. Nennen wir wirksames Volumen und Teilchenradius der beiden Sole bzw. V und a und V' und a', so ergibt sich die folgende Beziehung:

$$\frac{V'}{V} = \frac{\left(1 + \frac{3\,t}{a'}\right)}{\left(1 + \frac{3\,t}{a}\right)},$$

wo t die — bei beiden Solen gleiche — Dicke der Hülle ist.

„Die Werte im vorliegenden Falle sind:

$$\frac{V'}{V} = 1{,}45, \quad a' = 5\,\mu\mu, \quad a = 50\,\mu\mu,$$

und durch Einsetzen derselben in die Gleichung ergibt sich

$$1{,}45 = \frac{(1 + 0{,}6\,t)}{(1 + 0{,}06\,t)}.$$

Hieraus berechnet sich die Dicke der Adsorptionshülle

$$t = 0{,}87\,\mu\mu.$$

„Dieser Wert hat an sich nichts Überraschendes oder Unwahrscheinliches. Der schätzungsweise bestimmte Durchmesser der amikroskopischen Teilchen ist 10, während der wirksame Durchmesser 11,74 $\mu\mu$ ist. Das Schwefelvolumen verhält sich zum wirksamen Volumen wie 1000:1618, d. h. das Gesamtvolumen an Hüllen beträgt bei dem amikroskopischen Sol rund 62% des Schwefelvolumens“ (Hatschek, l. c.).

Endlich ist eine Formel zu erwähnen, in der die Teilchengröße als Faktor eingeführt ist. v. Smoluchowski[1]) hat unter Heranziehung der elektrischen Ladung der Teilchen (des elektrokinetischen Potential-

[1]) M. v. Smoluchowski, Koll.-Zeitschr. **18**, 190 (1916); siehe auch A. Fodor, Die Grundlagen der Dispersoidchemie, 113 (Dresden 1925).

sprunges ξ), der Dielektrizitätskonstante D und der spezifischen Leitfähigkeit der Suspension k eine Erweiterung der Formel aufgestellt, nach der

$$\eta' = \eta\,(1 + 2{,}5\,\varphi)\left(1 + \frac{1}{k \cdot \eta\, a^2} \cdot \left(\frac{D\xi}{2\pi}\right)^2\right)$$

ist; in dieser Formel kommt der Teilchenradius a im Zusatzglied vor.

Der Anwendungsmöglichkeit dieser Formel wie der Grundformel Einsteins ist durch die Bestimmbarkeit von φ eine Grenze gesetzt. Vor allem bei solvatisierten, lyophilen Solen läßt sich eine Teilchengrößenberechnung aus Viskositätswerten nicht durchführen, denn es fehlt bisher jede Möglichkeit, die absolute Größe der Solvationshüllen, also die Reichweite der Adsorptionskräfte, welche beträchtliche Mengen des Dispersionsmittels binden, festzustellen, während dies nur in dem einen obenerwähnten Beispiel erreicht werden konnte.

Für Suspensoide hat nun Hatschek etwas später als Einstein auf anderem Wege eine Viskositätsformel aufgestellt[1]), die sich nur durch die Größe der Konstante (bei Hatschek 4,5) von der Einsteinschen Konstante unterscheidet. Die Einsteinsche Konstante (2,5) wurde von Bancelin[2]) bestätigt, der an Perrinschen Gummigutti-Kügelchen den Wert 2,9 fand. Die Hatscheksche Konstante fand ihre Bestätigung durch Harrison[3]), der bei der Viskosität in Suspensionen gequollener Stärkekörner den Wert 4,75 statt 4,5 fand.

In ähnlicher Weise bestimmten Dumanski, Zabotinski und Ewsejew[4]) die Größe der Adsorptionshüllen von kolloidem Arsentrisulfid.

Um mittels der v. Smoluchowskischen Formel (siehe oben) Teilchengrößen bestimmen zu können, ermittelte Tendeloo[5]) die einzelnen Größen wie folgt: η', die Viskosität des Systems, und η, die des Dispersionsmittels, im Ostwaldschen Viskosimeter; die Leitfähigkeit des Systems k nach der Kohlrausch-Methode; die Dielektrizitätskonstante D und das elektrokinetische Potential ξ im Burtonschen Apparat (Elektrodenflüssigkeit: das Ultrafiltrat, das durch ein 1,5 $^0/_0$iges Kollodiumfilter nach Bechhold gelaufen ist; Potentialdifferenz: 24 Volt; Elektrodenentfernung: 22,3 cm). Man kann ξ auch mittels der Formel von Debye und Hückel[6]) ermitteln. Ebenso wie bei der Einsteinschen Formel ist die Anwendung der v. Smoluchowskischen Formel durch die Schwierigkeit in der Bestellung von φ, dem Volumen der Teilchen, begrenzt. Kruyt und Tende-

---

[1]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **7**, 301 (1910).
[2]) M. Bancelin, Koll.-Zeitschr. **9**, 154 (1911).
[3]) Wm. Harrison, Il. tg. Dyer and Colourit, 27 (April 1911), zit. n. Hatschek (l. c.).
[4]) A. Dumanski, E. Zabotinski und M. Ewsejew, Koll.-Zeitschr. **12**, 6 (1913).
[5]) H. J. C. Tendeloo, Koll.-Zeitschr. **41**, 290 (1917).
[6]) Debye und Hückel, Phys. Zeitschr. **25**, 49 (1924).

loo[1]) verfuhren nun so, daß sie durch Zusatz wechselnder Elektrolytmengen die Leitfähigkeit k und die elektrische Ladung der Teilchen ξ änderten, und aus der Viskositätsänderung a und φ berechneten; dies läßt sich algebraisch bewerkstelligen, wenn man für die zwei Unbekannten zwei Gleichungen aufstellt (für zwei verschiedene Elektrolytkonzentrationen). Vorbedingung ist, daß sich φ, das Volumen der Teilchen, nicht durch den Elektrolytzusatz ändert. Selten ist dies bei lyophilen Kolloiden der Fall, denn der Elektrolytzusatz verändert bei diesen meist auch den Quellungsgrad dergestalt, daß z. B. ein entquellend wirkendes Salz auch den Wert für φ herabsetzt. Immerhin gelang es Kruyt und Tendeloo, die Dispersoidanalyse eines Stärkesoles viskosimetrisch durchzuführen, die Messung führte zu einem mittleren Teilchenradius von 7 $\mu\mu$. Wie Kruyt und de Jong[2]), Lier[3]) und Tendeloo (l. c.) zeigten, ist die analoge Messung bei Solen von Agar, Kasein, Gelatine usw. nicht möglich, da die erforderliche Konstanz von φ nicht gewährleistet ist. Günstiger liegen die Verhältnisse bei lyophoben Solen. Tendeloo[4]) versuchte als erster die Messung an solchen durchzuführen, die Schwierigkeit liegt hierbei in der geringen Viskosität der lyophoben Sole. Man muß also ziemlich hochkonzentrierte Sole verwenden; Tendeloo wählte ein Arsentrisulfidsol nach Schulze[5]), das 5,70 g As_2S_2 in 100 g Sol enthielt, und verdünnte das Sol verschieden stark. Hierauf setzte er wechselnde Mengen von Kaliumchlorid oder Bariumchlorid als Elektrolyt zu. Er erhielt die Werte, die in Tabelle 106 zusammengestellt sind.

Tabelle 106.
Dispersoidanalytische Viskositätsmessung an Arsentrisulfidsolen (nach H. J. C. Tendeloo).

Sol.-Nr.	Gewichtsprozent	Elektrolyt	η'	$K \cdot 10^{-8}$	$\xi \cdot 10^4$	$a \cdot 10^7$
1	2,73	0	0,009217	5,91	1,06	5,0
		6 Millimol KCl	0,009182	13,83	1,98	6,6
					Mittel:	5,8
2	3,22	0	0,009309	2,27	0,98	7,0
		6 Millimol KCl	0,009309	9,32	1,67	5,9
					Mittel:	6,4
3	2,04	3 Millimol KCl	0,009367	6,70	2,10	7,4
		6 Millimol KCl	0,009214	10,08	1,34	5,0
		0,2 Millimol BaCl	0,009226	2,97	0,77	5,1
			(H_2O: 0,008926)		Mittel:	5,8

[1]) H. Kruyt und H. J. C. Tendeloo, Verh. Koninkl. Ak. v. Wetensch. Amsterdam **33**, 184 (1924).
[2]) H. Kruyt und de Jong, Zeitschr. f. physik. Chem. **100**, 250 (1922).
[3]) Lier, Dissert. Utrecht 1924; cit. nach Tendeloo (l. c.).
[4]) H. J. C. Tendeloo, Dissert. Utrecht 1926.
[5]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 431 (1882).

Man sieht, daß die Mittelwerte recht gut miteinander übereinstimmen. Die Methode stellt eine sehr wertvolle Bereicherung der dispersoidanalytischen Methodik dar, denn gerade für die Sole, die einen amikronischen Anteil haben, gibt es keine andere Methode, die absolute Werte liefert.

2. Relative Dispersoidanalyse.

Während, wie oben dargelegt, die Viskositätsmessung nur in Ausnahmefällen dazu verwendet werden kann, die Teilchengröße in absolutem Maße anzugeben, ist die Methode vielfach geeignet, relative dispersoidanalytische Aufschlüsse zu gestatten. Dies geht vor allem aus der Zusammenstellung Wo. Ostwalds[1]) hervor, der darlegte, daß z. B. beim Altern und bei der Koagulation von Suspensoiden „ein deutlicher Parallelismus zwischen Abnahme des Dispersitätsgrades und Abnahme der Viskosität besteht. Ähnliche Beobachtungen machten Beck[2]) und Ebbingham[3]) mit Rizinusöl-Dispersionen". Gröbere Systeme, wie sie durch anhaltendes Schütteln erzielt werden, erhöhen die Viskosität des Wassers nur unbedeutend; die hochdispersen Systeme, mit Zusatz eines Dispergators herstellbar, sind dagegen stark viskös, verglichen mit der Zähflüssigkeit der reinen Dispergatorlösung (bis zu 44%). An Milch fand Buglia[4]) eine Viskositätssteigerung beim Homogenisieren, das keine weitere Veränderung der Milch bewirkt als eine feinere Verteilung der Fetttröpfchen. — Sehr deutlichen Parallelismus fand Martici[5]) bei Öldispersionen mit Seife als Dispergator.

„Auf der anderen Seite lassen sich aber Beobachtungen anführen, welche gerade das Gegenteil dieser Auffassung dartun, insofern, als sie zeigen, daß die Viskosität auch zunehmen kann mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Bei molekulardispersen Lösungen läßt sich ganz allgemein beobachten, daß meist die höher molekularen Stoffe eine größere Viskosität zeigen. Man denke z. B. an die Salze homologer Fettsäuren (Seife) in Wasser. Während die niederen Glieder, etwa die Azetate, die Viskosität des Wassers relativ wenig verändern, sind die wäßrigen Lösungen der höheren Glieder feste Stoffe. Für die kolloiden Nachtblaulösungen ist die Symbasie von Molekulargewicht und damit, soweit wir wissen, auch der Teilchengröße mit der Höhe der Viskosität von Biltz und von Vegesack[6]) sogar bei der Variation dieser beiden Größen entsprechend der Temperatur wiedergefunden worden. Die genannten Autoren berechneten aus direkten osmotischen Messungen für technisches Nachtblau bei 0°, 25° und 50° die

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß, 5. Aufl., 217 (Dresden 1919).
[2]) K. Beck, Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 409 (1907).
[3]) K. Ebbingham, Diss. (Leipzig 1907).
[4]) G. Buglia, Koll.-Zeitschr. **2**, 353 (1908).
[5]) A. Martici, Arch. di Fisiol. **4**, 135 (1907).
[6]) W. Biltz und A. v. Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 500 (1910).

„Molekulargewichte“ 11550, 5260 und 3550. Ein Blick auf die Viskositätskurven zeigt, daß dem größeren Molekulargewicht auch die größere Viskosität entspricht. Ebenfalls in dem Sinne von direkter Parallelität zwischen Viskosität und Dispersitätsgrad können die Erscheinungen bei den sog. kritischen Flüssigkeitsgemischen gedeutet werden. Wie zuerst von Friedländer[1]) ausführlich untersucht wurde, findet beim Abkühlen z. B. eines bei höherer Temperatur völlig mischbaren Gemisches von Buttersäure-Wasser ein ganz abnorm starker Anstieg der inneren Reibung statt, und zwar gerade in dem Gebiet, in dem das System sich allmählich zu trüben, d. h. zu entmischen beginnt. Diese Entmischung muß notwendigerweise außerordentlich hochdispers beginnen; die Tatsache, daß bei völliger Klarheit in der Durchsicht zunächst eine bläuliche Opaleszenz erscheint, spricht u. a. hierfür. Die Stärke der Trübung und ebenfalls die Höhe der inneren Reibung nimmt nun zunächst immer mehr zu, je weiter die Entmischung fortschreitet. Es erscheint nun keineswegs ausgeschlossen, daß hierbei nicht nur eine Vermehrung der ausgeschiedenen Tröpfchen, sondern auch eine Vergrößerung derselben stattfindet, da in einem noch späteren Stadium ja eine grob und gar nicht disperse Entmischung erfolgt, die notwendigerweise nicht völlig plötzlich eintreten kann“ (Wo. Ostwald).

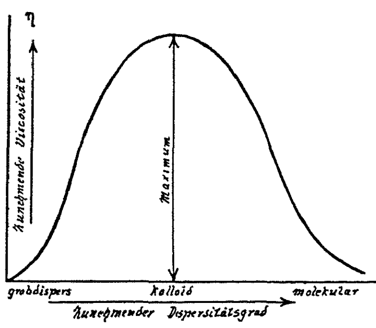


Fig. 155. Die Viskosität disperser Systeme in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad.

Ordinate: Viskosität.
Abszisse: Dispersitätsgrad.

Zwei Beispiele aus der Technik zeigen die entgegengesetzten Effekte: Zellulose wird bei weiter fortschreitender Dispersion immer visköser, stark „mastizierter“, d. h. mechanisch vorbehandelter Kautschuk liefert viel weniger dickflüssige Lösungen als unbehandelter.

„Die unmittelbare Konsequenz dieser einander anscheinend entgegengesetzten Befunde wäre die Annahme, daß bei mittleren Dispersitätsgraden, alle anderen Bedingungen konstant gesetzt, ein Dispersoid seine höchsten Viskositätswerte erreicht. Allerdings muß die experimentelle Verifikation dieses Schlusses noch als eine Aufgabe der künftigen Forschung bezeichnet werden“ (Wo. Ostwald).

Für die angeführten Erscheinungen, die, wie Wo. Ostwald erörtert, eher noch Arbeitshypothesen als allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufzustellen erlauben, gibt es in der Literatur eine sehr große Anzahl von Bei-

[1]) J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 430 (1901); V. Rothmund, ibid. **63**, 54 (1908) usw.

spielen, aus denen zu entnehmen ist, daß für sehr viele Systeme tatsächlich eine Kurve, wie sie Fig. 155 zeigt, aufzustellen möglich ist, die in vielen Fällen in hervorragendem Maße als Eichkurve benutzt werden kann.

Woudstra[1]) hat z. B. die innere Reibung von Silbersolen untersucht. Soweit seine ziemlich ungenau liegenden Werte erkennen lassen, geht einer Teilchenvergrößerung immer ein Abfall der Viskosität parallel. Dies ist ein Beispiel zur viskosimetrischen Dispersoïdanalyse lyphober Systeme.

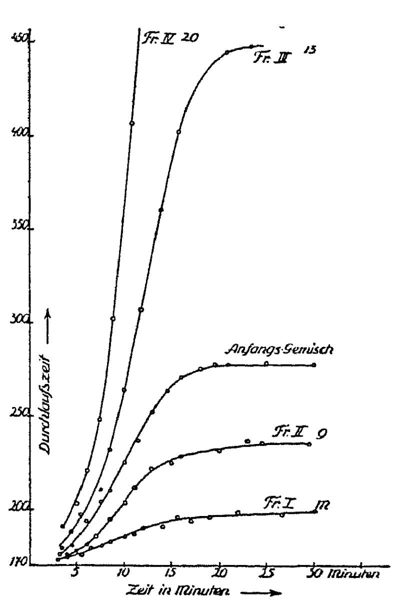


Fig. 156. Viskosimetrische Dispersoidanalyse von Gips (nach Wo. Ostwald u. P. Wolski).
Orginate: Viskosität (als Durchlaufszeit durch die Viskosimeter angegeben).
Abszisse: Zeit in Minuten nach Anrühren der Gipsfraktionen mit Wasser.

Für lyophile, d. h. hydratisierte Systeme wurde der Einfluß der Vergröberung (bis zur Koagulation) auf die Viskosität z. B. von Gann[2]) am System Aluminiumhydroxyd—Wasser untersucht. Bei Elektrolytzusatz fand eine Steigerung der inneren Reibung statt.

Endlich zeigten Wo. Ostwald und Wolski[3]), daß man auf indirektem Wege zu einer Dispersoidanalyse des Gipses mittels Viskositätsmessungen gelangen kann. Die Autoren fraktionierten einen Handelsgips durch Aussieben. Der mittlere Durchmesser der dispersen Phase von den einzelnen Fraktionen war folgender: I 200 μ, II 130 μ, III 87 μ und IV $< 74 \mu$. Von den so erhaltenen Pulvern wurden 5 %ige Suspensionen hergestellt und diese sofort nach der Herstellung viskosimetriert. Die Figur 156 zeigt die Kurven, die man erhält, wenn man die Durchlaufszeit als Funktion der Zeit nach dem Herstellen der Suspensionen darstellt. Die enormen Unterschiede in der Viskosität von Dispersionen, die von ihrem Dispersitätsgrad nur wenig voneinander abweichen, lassen darauf deuten, daß diese Methode sehr empfindlich ist.

3. Meßmethode.

Für die Bestimmung der inneren Reibung zum Zwecke der Dispersoidanalyse kommt vorwiegend das Wilhelm Ostwaldsche Viskosi-

[1]) H. W. Woudstra, Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 619 (1908).
[2]) L. A. Gann, Koll. Beih. **8**, 84 (1916).
[3]) Wo. Ostwald und P. Wolski, Koll.-Zeitschr. **27**, 78 (1920).

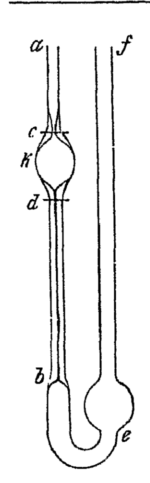


Fig. 157. Das Ostwaldsche Viskosimeter.

Erklärung im Text.

meter[1]) in Anwendung, das Fig. 157 darstellt. Man bestimmt mit einer Stoppuhr die Ausflußzeit für das durch die zwei Marken *c* und *d* (oberhalb und unterhalb der Kugel *k*) begrenzte Volumen, das unter dem Einfluß der Gravitation durch die Kapillare *d b* fließt. Sehr beachtenswert ist der große Einfluß der Temperatur auf die Viskosität, der auch aus der Tabelle 52 (siehe S. 272) hervorgeht. Man muß das Viskosimeter unbedingt in einen Thermostaten montieren, der auf $^1/_{10}{}^0$ C genau reguliert werden kann, da, vor allem bei den Suspensoiden, der zu messende Effekt nicht sehr groß ist.

Wegen der Unmöglichkeit, die Temperatur in nötiger Weise konstant zu halten, eignet sich z. B. das Heßsche Viskosimeter[2]) nicht zu dispersoidanalytischen Messungen, ganz abgesehen von den ihm anhaftenden theoretischen Mängeln[3]).

Betreffs weiterer Methoden der Viskositätsmessung kann auf die kritische Zusammenstellung von Wo. Ostwald[4]) verwiesen werden.

§ 38. Die dispersoidanalytische Messung der Oberflächenaktivität.

Die Messung der Oberflächen- oder Kapillaraktivität, also der Herabsetzung der Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit durch gelöste oder suspendierte Stoffe, ist bisher nur wenig zu dispersoidanalytischen Bestimmungen benutzt worden. Nur eine Arbeit — soweit der Verfasser ermitteln konnte — beschäftigt sich mit der Messung der Teilchengröße in Emulsionen; viele andere Untersuchungen zeigen jedoch so interessante qualitative Zusammenhänge, daß eine kurze Darstellung im Rahmen dieses Buches wünschenswert ist. Dies erscheint deshalb gerechtfertigt, weil in jüngster Zeit die Kenntnis kapillaraktiver Methoden und Gesetzmäßigkeiten stark wächst, so daß man fast von einer Mode reden kann; es ist anzunehmen, daß diese Forschungsrichtung auch für die Dispersoidanalyse neue Möglichkeiten zeitigen wird.

1. Theorie.

Wenn gelöste Stoffe die Adsorption (oder irgendein in der Grenzfläche sitzendes Potential (Wo. Ostwald[5])) in kleinen Konzentrationen

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch z. Ausf. physiko-chem. Messungen (Leipzig 1922).

[2]) W. R. Heß, Koll.-Zeitschr. **27**, 1 (1920).

[3]) Wo. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 67 (1924); Koll.-Zeitschr. **36**, 157 (1925).

[4]) Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **12**, 213 (1913); **36**, 99, 157, 248 (1925).

[5]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 1. Aufl., 435 (Dresden 1909).

stark erniedrigen, besteht die Tendenz zu ihrer Anreicherung in dieser Grenzfläche oder zu ihrer Adsorption. Dies ist der hauptsächliche Inhalt des sog. Gibbsschen Theorems.

Jedoch fand Milner[1]) schon 1907 bei der Untersuchung von wäßrigen Paraffinemulsionen Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den theoretisch nach Gibbs errechneten Werten; später stellte McLewis[2]) fest, daß Kongorot etwa 40mal und Natriumoleat über 100mal stärker angereichert sein muß, als nach dem Gibbsschen Theorem unter der Annahme molekulardisperser Lösung berechnet werden kann.

Um diese Beobachtungen mit der Theorie in Einklang zu bringen, nahm Walker[3]) an, daß die Teilchengröße von Einfluß sein müsse. Er folgerte diese Beziehung aus Beobachtungen an Seifenlösungen; bei diesen ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser nicht parallel der Anreicherung in der Grenzfläche, wie es die Theorie von Gibbs fordert (siehe z. B. McBain[4]), sondern weitgehend abhängig von der Größe der kolloiden Teilchen. Er stellt folgendes Gleichgewichtsschema auf:

Kleine Teilchen erniedrigen die Oberflächenspannung stark, sind aber schwer in der Oberflächenschicht zu binden wegen ihres relativ hohen osmotischen Druckes.	$\rightleftarrows$	Große Teilchen erniedrigen die Oberflächenspannung wenig, sind aber leicht in der Oberflächenschicht zu binden wegen ihres relativ niedrigen osmotischen Druckes.

Die bisher dargelegten theoretischen Betrachtungen beziehen sich auf solche disperse Systeme, deren disperse Phase aus Teilchen besteht, die größer als Moleküle sind. Gerade die Dispersoidanalyse molekularer Zerteilungen hat sich im Gegensatz zu der Teilchengrößenbestimmung in kolloidem oder grobdispersem Gebiet sehr weitgehend der Oberflächenspannung bedient. — Da in diesem Buche auf die Molekülgrößenbestimmung stets nur kurz verwiesen worden ist, so soll auch an dieser Stelle nur der Hinweis auf diese Untersuchungen, an der Spitze diejenigen von Langmuir[5]), gegeben werden, der vor allem die Größe der Fettsäuremoleküle auf diesem Wege gemessen hat.

Für dispersoidanalytische Verwendungen der Oberflächenspannungsmessung ist nun nach Meinung des Verfassers eine einfachere Betrachtung zweckmäßiger als das oben wiedergegebene Schema von Walker. Vorauszuschicken ist, daß man die Messung so anstellt, daß man die Konzentration des zu dispersoidanalysierenden kapillaraktiven Stoffes auf-

---

[1]) Milner, Philos. Magaz. (6) **13,** 96 (1907).

[2]) W. C. McLewis, Philos. Magaz. (6) **15,** 499 (1908); **17,** 466 (1909); siehe auch J. Bancelin, Journ. chim. phys. **22,** 518 (1925).

[3]) E. E. Walker, Journ. chem. soc. London **119,** 1521 (1921).

[4]) J. W. McBain und M. Taylor, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43,** 321 (1910); Journ. chem. soc. London **101,** 2041 (1913). — McBain und C. S. Salmon, Journ. Amer. Chem. Soc. **42,** 426 (1920).

[5]) J. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sciences **3,** 251 (1917).

sucht, bei der das Minimum der Grenzflächenspannung erreicht wird. Je höher dispers der Stoff ist, desto kleiner ist diese „Grenzkonzentration". Das Minimum der Grenzflächenspannung wird nach Arbeiten von Langmuir[1]) u. v. a. erreicht, wenn eine monomolekulare Schicht des kapillaraktiven Stoffes in der Grenzfläche vorhanden ist. Bei der Adsorption molekulardisperser Stoffe ist die Richtigkeit der Langmuirschen Theorie vielfach aus theoretischen Gründen bezweifelt[2]), auch experimentell widerlegt[3]) worden (siehe auch S. 391 und 409). Aber auch die Gegner der Ansicht, daß stets monomolekulare Schichten adsorbiert werden, sind der Ansicht, daß man wohl monomizellare Schichten annehmen kann. Daraus folgt aber: „Je nach der Teilchengröße des adsorbierten Stoffes in der Schicht und der Menge des mitadsorbierten Lösungsmittels wird die Adsorptionsschicht sehr verschiedene Dicke haben können" (Wo. Ostwald und de Izaguirre[4])).

In verschiedenen Richtungen treten Bedenken gegen diese Methode auf: Das eben erwähnte Mitadsorbieren von Lösungsmitteln vereitelt in vielen Fällen die absolute Messung vor allem dann, wenn es sich um sehr kleine Teilchen, Kolloide usw. handelt. Zweitens setzt die Theorie voraus, daß sich zu absoluten Messungen sämtliche disperse Teilchen in der Grenzschicht befinden. Da es sich auch bei der Anreicherung kapillaraktiver Stoffe in der Oberfläche um ein Adsorptionsgleichgewicht handelt, tritt der Fall ein, den das oben skizzierte Schema Walkers theoretisch darlegt. Aus diesem Grunde bringt Davey[5]) das zu untersuchende System unter bestimmten Kautelen direkt in die Oberfläche eines größeren Volumens, was leicht möglich ist, da nach Pockels[6]), Hardy[7]) u. a. der Satz gilt: „Von zwei völlig mischbaren Flüssigkeiten breitet sich die mit der kleineren Oberflächenspannung auf der mit der größeren aus" (Freundlich[8])). Drittens ist bei dem notwendigen Verdünnen, zum Zwecke, die Grenzkonzentration aufzusuchen, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich die Teilchengröße ändert (s. hierüber S. 27). — Viertens endlich ist

---

[1]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1883 (1917); **40**, 1361 (1919).

[2]) Siehe z. B. Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Koll.-Zeitschr. **32**, 57 (1923).

[3]) Siehe z. B. G. C. Schmidt und F. Dureau, Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 128 (1924); O. Bartsch, Koll.-Zeitschr. **38**, 321 (1926); M. Volmer, Zeitschr. f. Physik **7**, 13 (1921); **9**, 193 (1922); H. v. Euler, Arkiv för Kemi etc. **7**, Nr. 31 (1920); **8**, Nr. 14 (1921); zit. nach Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **32**, 62 (1923).

[4]) Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Koll.-Zeitschr. **32**, 64 (1923).

[5]) W. P. Davey, Science **46**, 252 (1926).

[6]) A. Pockels, Nature **43**, 437 (1891); **46**, 418 (1892); **48**, 152 (1893); **50**, 223 (1894); Ann. d. Phys. (3) **67**, 668 (1899); (4) **8**, 854 (1902); Physik. Zeitschr. **17**, 142, 441 (1916); Naturwissenschaften **5**, 137, 149 (1917).

[7]) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London **86**, A 310 (1912); **88**, A 303, 313 (1913).

[8]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 132 (Leipzig 1922).

möglich, daß die Zusammendrängung der Teilchen in der Grenzschicht, in der ganz andere Druckverhältnisse[1]) herrschen als in dem übrigen Volumen des Mediums, dispersoidologische Veränderungen eintreten; Walker (l. c.) erwägt die Möglichkeit, „daß unter dem Einfluß der hohen Konzentration und des hohen Druckes in der Oberfläche die Bedingungen für die Neubildung großer kolloider Aggregate günstig sind." Auch die Untersuchungen von Ramsden[2]) sind zu berücksichtigen, der feststellte, daß Eiweiß bei der Anreicherung in der Oberfläche denaturiert, eine Erscheinung, die bereits 1894 von Ostwald[3]) auf Grund des Gibbsschen Theorems erklärt wurde; ferner fanden Deveaux[4]) und Metcalf[5]), daß die Peptonhäutchen, die sich an Grenzflächen bilden, aus Reaktionsprodukten des Peptons bestehen. Endlich ist aber auch mit molekulardisperser Auflösung infolge der Drucksteigerung zu rechnen.

2. Methodik.

Eine erschöpfende Darstellung der Methodik der Oberflächenspannungsmessung würde den Rahmen dieser Zusammenfassung erheblich überschreiten; dem Verfasser sind fast 50 verschiedene Versuchsanordnungen zu diesen Messungen bekannt.

Aus diesem Grunde sollen hier nur die zwei hauptsächlichen Methoden einer statischen Oberflächenspannungsmessung dargelegt werden, mit denen in den im folgenden anzuführenden Publikationen gearbeitet worden ist. Unter statischer Oberflächenspannung versteht man diejenige gealterter Oberflächen. Die Messung der dynamischen Oberflächenspannung an frischen Oberflächen (z. B. nach der Methode des sog. schwingenden Strahles[6])) ist noch nicht dispersoidanalytisch verwertet worden. Die beiden zu erörternden Methoden sind die stalagmometrische und die Abreißmethode.

Das Stalagmometer, das Traube[7]) zuerst beschrieben hat, besteht im Prinzip aus einer Pipette, deren unteres Rohr kapillaren Durchmesser hat, und die am unteren Ende eine plangeschliffene Abtropffläche hat. Man bestimmt, in wieviel Tropfen das durch zwei Marken abgegrenzte Flüssigkeitsvolumen im Pipettenkörper bei langsamem Abtropfen zerfällt.

---

[1]) Siehe z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 12 (Leipzig 1922).

[2]) Ramsden, Arch. f Anat. und Physiol. **1894**, 517; Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 336 (1904).

[3]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 704 (1894).

[4]) Deveaux, Journ. de Physique (4) **3**, 450 (1904).

[5]) Metcalf, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 1 (1905).

[6]) Siehe z. B. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **29**, 71 (1879); **34**, 130 (1882); ferner die Zusammenstellung bei H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 18 (Leipzig 1922); neuerdings stellte R. Auerbach, Koll.-Zeitschr. **43**, 114 (1927) Messungen mit dieser Methode an, die jedoch keine dispersoidanalytische Bedeutung haben.

[7]) J. Traube, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 2644 (1887).

Unter Berücksichtigung der Dichte der Flüssigkeit kann man die Tropfenzahl als Maß für die Oberflächenaktivität ansehen. Das Stalagmometer ist vielfach modifiziert worden; für die meisten Fälle genügt die einfache Tropfröhre nach Wo. Ostwald[1]).

Die Abreißmethode ist von verschiedenen Autoren eingehend bearbeitet worden, so von Timberg[2]), Weinberg[3]), Lohnstein[4]), von neueren Autoren hauptsächlich von Brinkman und van Dam[5]) und Lenard[6]). Sie beruht darauf, daß man die Kraft bestimmt, die erforderlich ist, um einen Probekörper von der Flüssigkeitsoberfläche abzuheben; dieser kann ein Draht (nach Lenard [l. c.] theoretisch am einwandfreisten), ein Platinring (Brinkman [l. c.]), eine Glasplatte (v. Hahn[7]) mit Rosenbohm) oder — etwas primitiv — ein paraffiniertes Aluminiumblech (Davey[8])) sein. Zur Feststellung der erforderlichen Kraft wird der Probekörper an eine Waage gehängt (Trimberg [l. c.], Weinberg [l. c.], Gallenkamp[9]), v. Hahn [l. c.]). Am besten verwendet man eine Torsionswaage (Brinkman [l. c.], Lenard [l. c.]) oder die sehr einfache Methode von Lloyd und Scarth[10]), die die Schwere einer Schnurschleife benutzen.

Offensichtlich kann man unter Berücksichtigung der oben diskutierten theoretischen Grundlagen auf zwei verschiedenen Wegen dispersoidanalytische Ergebnisse erhalten; man kann entweder mit konstanter Konzentration und variierender Oberflächengröße arbeiten oder mit wechselnder Konzentration und gleichbleibender Oberfläche. Der erstgenannte Weg scheint am leichtesten zu brauchbaren Ergebnissen zu führen.

3. Messungen mit konstanter Konzentration und variierender Oberfläche.

Die einzige Arbeit, in der die Oberflächenspannungsmessung direkt zum Zwecke der Dispersoidanalyse angewendet worden ist, wurde von Davey[11]) publiziert, der sich die Aufgabe stellte, die mittlere Teilchengröße von Öltröpfchen in wäßriger Emulsion festzustellen. Die Methodik

---

1) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 1. Aufl., 30 (Dresden 1920).
2) Timberg, Ann. d. Phys. (3) **30**, 545 (1887).
3) Weinberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 34 (1892).
4) Lohnstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 504 (1892).
5) R. Brinkman und E. van Dam, Münchner med. Wochenschr. **1921**, 1550.
6) P. Lenard, R. v. Dallwitz-Wegener und E. Zachmann, Ann. d. Phys. (4) **74**, 381 (1924).
7) F.-V. v. Hahn, Koll.-Zeitschr. **34**, 162 (1924).
8) W. P. Davey, Science **64**, 252 (1926).
9) Gallenkamp, Ann. d. Phys. (4) **9**, 475 (1902); auch Lohnstein, ibid. **25**, 807 (1908).
10) F. E. Lloyd und G. W. Scarth, Science **64**, 252 (1926).
11) W. P. Davey, Science **64**, 252 (1926).

schließt sich eng an diejenige Langmuirs[1]) an. Davey verwendet einen emaillierten Eisentrog von 20 × 75 × 5 cm Abmessungen und füllt ihn zur Hälfte mit destilliertem Wasser. An einer Schmalseite ruht ein paraffiniertes Aluminiumblech auf der Oberfläche; dieses hängt als Probekörper (s. oben) an einer Waage. Nun läßt er ein bis zwei Tropfen der Emulsion sehr vorsichtig auf die Oberfläche des Wassers so fallen, daß die Oberflächenschicht nicht zerrissen wird; mit dieser Maßnahme erreicht man, daß sich der Tropfen sehr schnell auf der Oberfläche ausbreitet, „diese Ausbreitung kann fast als zweidimensionale Explosion bezeichnet werden“. Nun wird mit Hilfe eines 20 cm langen Papierstreifens, der parallel zur Oberfläche des Wassers ein wenig in dieses eingetaucht wird, die Emulsionshaut in Richtung auf das Aluminiumblech langsam zusammengeschoben; in kurzen Abständen gleichzeitig wiederholte Abreißversuche zeigen, wann das Minimum der Oberflächenspannung erreicht wird. Dann wird die Fläche bestimmt, die das Häutchen einnimmt. Bezeichnet man diese Fläche mit A, die Konzentration der Emulsion an Öl mit C und das Volumen der Emulsion, das auf die Wasseroberfläche aufgesetzt worden ist, mit V, so ergibt sich der Durchmesser d der Tröpfchen nach Davey nach der Formel:

$$d = \frac{C\,V}{A}.$$

Diese Formel ist dem Verfasser nicht einleuchtend. Die Methode Daveys setzt voraus, daß die Tröpfchen nicht zusammenlaufen, sondern sich einzeln, dicht aneinanderliegend, in der Flüssigkeitsoberfläche befinden. Da Kugeln einen rechteckigen Raum, dessen Kanten ein ganzes Vielfaches des Kugeldurchmessers ausmachen, nur zu 52,36 % ausfüllen (s. S. 415), so muß dieser Faktor notwendigerweise mit in der Formel vorkommen. Leider gibt Davey keine Daten an, aus denen man im Vergleich mit anderen dispersoidanalytischen Methoden die Brauchbarkeit der Methode ersehen könnte.

4. Messungen mit variierender Konzentration und konstanter Oberfläche.

Wegen der Unmöglichkeit, auf einfache Weise festzustellen, welcher Anteil der dispersen Phase sich in der Grenzschicht befindet — siehe das Gleichgewichtsschema Walkers[2]) —, zeigen diese Messungen im Gegensatz zu der quantitativen Meßart Daveys (s. o.) nur qualitative Abhängigkeiten.

Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenaktivität und Dispersitätsgrad berichteten Traube und Klein[3]); die Versuche der Autoren

---

[1]) J. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sciences **3**, 251 (1917).
[2]) E. E. Walker, Journ. Amer. Chem. Soc. **119**, 1521 (1821).
[3]) J. Traube und P. Klein, Biochem. Zeitschr. **120**, 123 (1921).

ergaben, daß basische Stoffe (Atropin) und Säuren (Nonylsäure und Zimtsäure) je nach ihrer Teilchengröße in einer oberflächenaktiven und einer oberflächeninaktiven Form erhalten werden können. — „Sind nur größere Submikronen vorhanden, so scheinen die Lösungen bei stalagmometrischer Untersuchung oberflächeninaktiv. Werden dieselben durch geeignete Zusätze (stärkeres Alkali bei den kolloiden Basen, stärkere Säuren bei den kolloiden Säuren) zu kleineren Amikronen und namentlich molekulardispersen Teilchen zertrümmert, so werden die Lösungen bei Untersuchung nach den Tropfmethoden oberflächenaktiv. Bei indifferenten kolloiden Stoffen (Narkotika usw.) ist diese Zertrümmerung der oberflächenaktiven Submikronen bisher nicht gelungen."

Ähnliche Einflüsse des steigenden Dispersitätsgrades im Sinne einer Zunahme der Oberflächenaktivität machte Goldwasser[1]), bei den Eiweißstoffen des Harns wahrscheinlich: Beim Verdünnen geht die Oberflächenspannungserniedrigung der Lösung nicht zurück, da durch diese Maßnahme der Dispersitätsgrad der Eiweißkörper und hierdurch die Oberflächenaktivität steigt. Beide entgegengesetzt verlaufenden Einwirkungen kompensieren sich.

In ähnlicher Weise stellte Buglia[2]) bereits fest, daß die Oberflächenaktivität der Eiweißkörper mit steigender Ionisation wächst. Die geringe bis fehlende Oberflächenaktivität der unveränderten Eiweißkörper des Harns bemerkten auch Traube und Blumenthal[3]), Donnan[4]), Schemenski[5]) u. a.

Während in den angeführten Arbeiten die Zunahme der Oberflächenaktivität mit steigendem Dispersitätsgrad festgestellt wurde, ermittelte man in einer Reihe anderer Untersuchungen den gegenteiligen Vorgang; besonders aufschlußreich ist in dieser Hinsicht die Arbeit von Windisch und Dietrich[6]). Die Autoren untersuchten zunächst die Oberflächenspannung von Undezylsäurelösung im Zusammenhang mit dem Alterungseffekt und fanden symbathe Veränderungen. Über Koagulationsversuche der Undezylsäure schreiben Windisch und Dietrich:

„Zu je 50 ccm dieser Undezylsäurelösung[7]) wurden 0,5 ccm, 1,0 ccm und 1,5 ccm $^{n}/_{450}$ Salzsäure hinzugefügt, wodurch die Oberflächenspannung

[1]) M. Goldwasser, Zeitschr. f. exp. Med. **37**, 481 (1923).

[2]) Buglia, zit. nach C. Neuberg, Der Harn (Berlin 1911).

[3]) J. Traube und Blumenthal, Zeitschr. f. exp. Pathol. u. Therap. **2**, 117 (1905).

[4]) W. D. Donnan und F. G. Donnan, Brit. med. Journ. 1905.

[5]) P. Schemenski, Biochem. Zeitschr. **105**, 229 (1920); Münchn. med. Wochenschr. **1920**, Nr. 27, 43, 49; siehe hingegen auch F.-V. v. Hahn, Biochem. Zeitschr. **178**, 245 (1926).

[6]) W. Windisch und W. Dietrich, Koll.-Zeitschr. **26**, 193 (1920).

[7]) Die Undezylsäurelösung wird nach Windisch und Dietrich folgendermaßen hergestellt: Einige Kriställchen der bei Zimmertemperatur festen Säure werden auf kaltes, abgekochtes, destilliertes Wasser geworfen, und das Wasser wird dann gerade bis zum Schmelzen der Kristalle erhitzt. Nach kräftigem Um-

vom Wasserwert (114,5) auf 106,0, 94,0 und auf 84,0 sank. Eine deutliche Vermehrung der Submikronen war erst bei einem Zusatz von 1,5 ccm Säure zu bemerken. Intensiv wurde das Aufleuchten der Teilchen bei einem Zusatz von 0,1 ccm $^{n}/_{10}$ Säure = 4,5 ccm $^{n}/_{450}$ Säure, wodurch die Oberflächenspannung auf 75,0 sank. Interessant war zu beobachten, wie die Submikronen der Undezylsäure, wenn die Quarzglasküvette frisch mit Wasser ausgespült war, die Oberflächen also rein von Undezylsäure waren, das Gesichtsfeld, das durch den Tyndallkegel beleuchtet wurde, verließen, so daß die Flüssigkeit optisch leerer und leerer wurde. Diese Erscheinung ist durch das Gibbssche Theorem zu erklären, nach dem die oberflächenaktiven Stoffe nach den Grenzflächen, hier den Küvettenwandungen, wandern. Der Tyndallkegel beleuchtete eine Flüssigkeitsschicht, die ungefähr im Zentrum der Küvette lag.

„Diese Versuche beweisen, daß durch Säurezusatz eine Vergröberung des Dispersitätsgrades eintritt und zugleich damit ein Sinken der Oberflächenspannung verbunden ist. Das Eintreten einer Trübung bei Salzsäurezusatz nach längerem Stehen weist darauf hin, daß die Vergröberung fortschreitet, wobei bekanntlich die Körper auch unlöslicher werden; denn ursprünglich befand sich ja sämtliche Undezylsäure in einem Dispersitätsgrad, der nicht ultramikroskopisch auflösbar war, in Lösung.

„Die Tatsache, daß die Zunahme der Teilchengröße der dispersen Phase, die endlich als Trübung dem bloßen Auge sichtbar wird, zu gleicher Zeit mit dem Ansteigen der Oberflächenspannung zum Wasserwert nach früheren Tabellenangaben verknüpft ist, weist darauf hin, daß die Oberflächenspannungswerte der oberflächenaktiven Undezylsäure im kolloiden Gebiet ein Maximum erreichen, wie das mit vielen physikalischen Eigenschaften bekanntlich der Fall ist, da nach unseren ultramikroskopischen Untersuchungen molekulardisperse Undezylsäure ebenfalls oberflächenaktiv ist wie die grobdisperse."

Absinken der Oberflächenaktivität mit zunehmender Teilchenvergröberung infolge Alterns bemerkte auch Lorenz[1]) bei Solen von Natriumabietinat.

Auch Walker[2]) stellte den Einfluß des Alterns bei Seifenlösungen fest. Folgende Zahlen sind seiner Abhandlung entnommen:

	Natriumlaurat	Natriumpalmitat
Frische Lösung	29,2	19,8
8 Tage alte Lösung . .	29,9	20,2

schütteln wird wieder abgekühlt, einige Kriställchen fester Undezylsäure als Kristallisationskeime zugegeben und dann von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert. Sofort nach Filtration war die Oberflächenspannung 99,0 (Wasser = 114,5), nach 3 Stunden 112,5, also fast dem Wasserwert gleich!

[1]) R. Lorenz, Koll.-Zeitschr. **33**, 15 (1923).

[2]) E. E. Walker, Journ. Amer. Chem. Soc. **119**, 1521 (1921).

§ 39. Die Messung des Böschungswinkels als dispersoidanalytische Methode.

Eine sehr interessante und ausbaufähige Methode, die nach den Erfahrungen des Verfassers auch dispersoidanalytischen Zwecken dienen kann, ist unter dem Titel „Der Böschungswinkel, eine neue physikalische Konstante", von Langhans[1]) beschrieben worden. Wenn man ein trocknes Pulver vorsichtig und erschütterungsfrei kegelförmig aufschüttet, so erhält man einen ganz bestimmten Böschungswinkel. Diese Größe ist offenbar bestimmt durch das spezifische Gewicht und den Reibungskoeffizienten; sie ist aber auch abhängig von dem Dispersitätsgrad. Bei chemisch gleichen, aber verschieden dispersen Stoffen fällt der Einfluß des spezifischen Gewichts, der sich im übrigen, wie aus der Originalarbeit ersichtlich ist, leicht rechnerisch eliminieren läßt, fort. Der Reibungskoeffizient bleibt ebenfalls derselbe; seine Auswirkung kann sich jedoch evtl. infolge der Tatsache ändern, daß bei höherem Dispersitätsgrad pro Volumen Pulverschüttung mehr Reibungspunkte auftreten, doch ist nach einer einfachen Überschlagsrechnung mit einer direkten Abhängigkeit der Reibung vom Dispersitätsgrad zu rechnen. Somit müßte die Teilchengröße von maßgebendem Einfluß auf den Böschungswinkel sein.

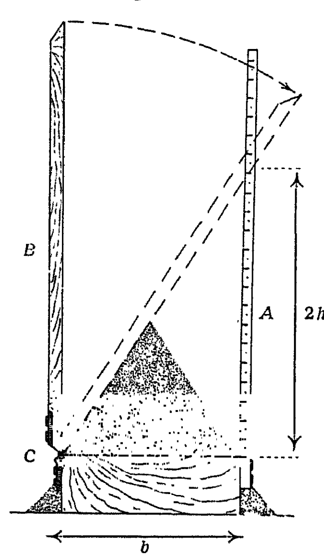


Fig. 158. Die Messung des Böschungswinkels von Pulverschüttungen (nach A. Langhans). Erklärung im Text.

Langhans beschreibt nun eine Reihe von mehr oder weniger genau arbeitenden Apparaturen, die die Messung des Böschungswinkels gestatten. Da infolge ihrer Einfachheit und Genauigkeit die Methode ihre Verwendung wohl hauptsächlich als orientierende Vorprobe in technischen Laboratorien finden wird, sei hier nur der einfachste Apparat wiedergegeben (Fig. 158). Zwischen den beiden (in der Figur als eine erscheinende) Meßschienen A läuft ein Stab B, der in einem Scharnier C befestigt ist. Dieser Stab ist in der Figur links aufgeklappt und, in der Mitte während der Messung an den Kegel angelegt, punktiert gezeichnet. Man läßt nun das zu untersuchende Pulver aus möglichst geringer und erst während der Schüttung zunehmender Höhe auf eine runde Unterlage fallen. Dadurch

[1]) A. Langhans, Koll.-Zeitschr. **27**, 101 (1920).

entsteht ein Pulverkegel. Die Unterlage habe den Durchmesser b; es ist erforderlich, so lange genau über der Kegelspitze Pulver nachzuschütten, bis dieses auf allen Seiten gleichmäßig über den Rand fällt. Dadurch ist gewährleistet, daß der Durchmesser der Kegelbasis b beträgt. Nun legt man den als Meßhebel fungierenden Stab B vorsichtig an den Kegel an und liest die Höhe $2h$ ab. Wenn man mit konstantem Basisdurchmesser b arbeitet, kann man, da

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2h}{b}$$

ist, die Meßschienen so eichen, daß man direkt den Böschungswinkel β ablesen kann. Die Methode ist also außerordentlich einfach.

Langhans hat nun eine große Anzahl von Substanzen und Gemischen untersucht. Aus diesen Zahlen seien die Zahlenpaare mitgeteilt, die sich auf chemisch gleiche, aber verschieden disperse Substanzen beziehen.

Tabelle 107.

Teilchengröße und Böschungswinkel (nach A. Langhans).

Substanz	Spez. Gewicht	Korngröße in mm		Böschungswinkel
		Länge	Breite	
Zinksulfat	2,0	0,025	0,025	75° 15′
		0,09	0,08	62° 14′
Magnesium	1,74	0,03	0,04	78° 28′
		0,07	0,04	75° 50′
Goldschwefel	4,7	0,018	0,012	71° 34′
		0,026	0,02	67° 23′
Kaliumchlorat	2,33	0,013	0,013	75° 29′
		0,08	0,06	60° 57′
Glaspulver	2,56	0,005	0,01	75° 33′
		0,04	0,04	66° 41′
Al-Mg-Legierung (1 : 1)	—	0,03	0,018	74° 52′
		0,09	0,09	64° 32′

Diese Werte sind in Fig. 159 graphisch dargestellt. Man ersieht daraus, daß eine beträchtliche Verflachung des geschütteten Kegels eintritt, wenn das Material gröber dispers vorliegt.

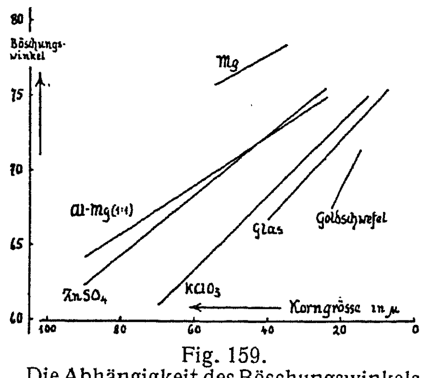


Fig. 159.
Die Abhängigkeit des Böschungswinkels vom Dispersitätsgrad (nach Langhans).
Ordinate: Böschungswinkel.
Abszisse: Dispersitätsgrad.

Für gewisse Pulver ist die Methode nicht anwendbar; besonders feinpulvrige Substanzen können zur Klumpenbildung neigen (Glaspulver), bei anderen stören die triboelektrischen Erscheinungen (Knallquecksilber). Auch stark hygroskopische Pulver lassen sich nicht messen. Der Verfasser (v. H.) möchte annehmen, daß man eine Anzahl störender Einflüsse beseitigen könnte, wenn man die Aufschüttung nicht in Luft, sondern in einer indifferenten Flüssigkeit vornimmt. Vielleicht liefert die Bestimmung des Langhansschen Böschungswinkels dann genauere Zahlen, wie beispielsweise die Ermittlung des Sedimentvolumens, obwohl ein Teil der dort (§ 33) diskutierten Fehlerquellen auch bei dieser Methode eine Rolle spielen könnte.

§ 40. Die dispersoidanalytische Untersuchung des Intermizellarraumes.

1. Theorie.

Wie Fig. 50 auf S. 144 zeigt, ist der Zwischenraum zwischen den Teilchen eines isodispersen Systems (etwa von kugelförmigen Mizellen) je nach dem Dispersitätsgrad von ganz verschiedener Größe. Je feiner die Teilchen, desto mehr nähert sich der Durchmesser der Hohlräume den kapillaren Dimensionen; sind diese erreicht, so werden sich, wenn auch nicht plötzlich, so doch mit steil ansteigender Intensität, die Erscheinungen zeigen, die man als Kapillaritätswirkungen seit langem kennt.

Offensichtlich kann man deshalb auf die Messung der Kapillaritätskräfte eine dispersoidanalytische Methode aufbauen. Dagegen ist für den Dispersitätsgrad eines Systems nicht charakteristisch das gesamte Hohlraumvolumen (sofern die Teilchen fest aufeinander liegen, und nicht die Bildung von Luft- oder Wasserhüllen um die Teilchen die Bestimmungsmethoden des Schütt- und Sedimentvolumens [siehe § 33] ermöglicht). Das absolute Hohlraumvolumen ist stets das gleiche für die Systeme einer bestimmten Teilchenform. So beträgt das Hohlraumvolumen für Systeme mit kugelförmigen Teilchen bei engster Lagerung (jede Kugel berührt

12 andere) nach Soyka[1]) 25,95% des Gesamtvolumens, bei weitester Lagerung (jede Kugel berührt nur 6 andere) 47,64%; diese Zahlen sind gänzlich unabhängig von der Größe der Kugeln. Das Analoge tritt bei würfelförmigen Teilchen ein. Bei dichtester Lagerung (Berührung: Fläche an Fläche) beträgt das Hohlraumvolumen 0%, bei weitester (Berührung: Ecke an Ecke) 26,8% des Gesamtvolumens. Auf die Bestimmungsmethoden des Hohlraumvolumens, die von Schübber[2]) zuerst ausgearbeitet und in neuerer Zeit von Mitscherlich[3]) u. a. verbessert worden sind, erübrigt es sich, im Zusammenhang dieses Buches einzugehen, denn diese Bestimmungsart ist nicht dispersoidanalytisch verwertbar.

Anders liegen die theoretischen Grundlagen für die dispersoidanalytische Bestimmung des Radius der Intermizellarräume (unter der Annahme röhrenartiger Formen). Wie schon aus der Grundgleichung für den kapillaren Aufstieg hervorgeht, ist die Steighöhe (h) in Kapillarröhren dem Radius (r) umgekehrt proportional; bedeutet α die Kapillaritätskonstante der aufsteigenden Flüssigkeit, so erhält man $h \cdot r = \alpha^2$. Auf diese Gleichung läßt sich nun eine sehr einfache Methode der relativen Teilchengrößenbestimmung aufbauen. Bei engster Lagerung eines Systems von einigermaßen gleich großen Teilchen wird man ohne Bedenken aus der Größe von h auf den Teilchenradius schließen können. Nach Mitscherlich[4]) kann man aber die Methode des kapillaren Aufstiegs auch zu absoluten Teilchengrößenmessungen benutzen. Dieser entwickelte folgende Gedankengänge: „Es verhält sich in zylindrischen Röhren mit dem Radius r das Volumen (W_c) zur benetzten Oberfläche (F) der Röhre wie der halbe Radius des Rohres, also:

$$\frac{W_c}{F} = \frac{\alpha^2 \cdot h}{2\,r \cdot h} = \frac{r}{2}, \qquad \frac{W_c}{F} = \frac{r}{2}.$$

„Setzen wir hier aus der Kapillaritätsgleichung den Wert für r, $r = \frac{\alpha^2}{h}$, ein und lösen die Gleichung nach F hin auf, so ergibt sich

$$F = 2\,h \cdot W_c.$$

„Das Kapillaritätsgesetz besagt ferner, daß bei planparallelen Platten die Steighöhe (h) dem Abstande (d) der Platten umgekehrt proportional geht, und zwar beträgt hier die Steighöhe bei 1 mm Abstand 15 mm ($= a^2$). Es folgt hieraus die Gleichung:

[1]) G. Soyka, zit. n. E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **8**, 1 (1885).
[2]) Schübber, Grundr. d. Agr.-Chem., 2. Aufl., 60 (Leipzig 1830).
[3]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 367 (1901).
[4]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 415 (1901).

„Bei planparallelen Platten von beliebiger Länge l ist aber das Verhältnis zwischen dem gehobenen Wasservolumen (W_c) und benetzten Oberfläche (F) gleich dem halben Abstande, also:

$$\frac{W_c}{F} = \frac{h \cdot d \cdot l}{2 \cdot h \cdot l} = \frac{d}{2},$$

„Setzen wir in diese Gleichung aus der vorigen Gleichung den Wert für d ein, so ergibt sich:

$$F = 2 \cdot h \cdot W_c,$$

unsere schon aus den Kapillarröhren gefolgerte Gleichung.

„Diese Gleichung muß, da sie für diese beiden extremen Formen gilt, auch für alle übrigen anders geformten Kapillarräume Gültigkeit haben, insofern dieselben einfache Gestalt besitzen, d. h. insofern ihre Wände einander parallel sind.

„In einer gleichmäßigen, pulverförmigen Substanz, welche z. B. aus lauter gleich großen Kügelchen bestehen mag, erhält man eine bestimmte Steighöhe. Wir haben uns hier die festen Wände als die einer einzigen, sehr verzweigten Kapillare vorzustellen. Legt man durch diese Kapillare einen beliebigen horizontalen Querschnitt und denkt man sich die festen Wände einander parallel von oben nach unten verlaufend, so müßte demnach auch in diesem Falle die obige Gleichung ihre Gültigkeit behalten. Unter der Voraussetzung nun, daß alle horizontal durch die verzweigte Kapillare durchgelegten Schnitte zur Deckung gebracht werden können, so daß man sie sich so aufeinandergelegt denken kann, daß die Kapillare dann nur parallele Wände aufzuweisen hat, müßte dann auch für die von den gleich großen Kugeln eingeschlossene Kapillare die Gleichung zutreffen. Dasselbe dürfte auch noch der Fall sein, wenn die Kugeln nicht mehr vollkommen die gleiche Größe haben, jedoch unter der Bedingung, daß dieselben dann durch ideale Mischung ganz gleichmäßig im Raume verteilt sind" (Mitscherlich).

Somit würde diese Methode eigentlich zu denjenigen des Kapitels 5 zuzuzählen sein, das die Dispersoidanalyse mittels Oberflächenmessung behandelt. Der Verfasser ist jedoch der Ansicht, daß trotz der guten zahlenmäßigen Übereinstimmungen, die Mitscherlich in den unten näher zu erörternden Beispielen gefunden hat, die Methode der Messung des Intermizellarraumes dennoch nicht genügend exakt ist zu zahlenmäßigen Angaben der Teilchengröße. Vor allem ist dem Verfasser die Annahme bedenklich, daß die so feinen Teilchen wirklich fest aufeinanderliegen; dies ist aber die Voraussetzung der Mitscherlichschen Rechnung. Wie in § 33 dargelegt wurde, ist vielmehr anzunehmen, daß die Teilchen durch die Adsorptionshüllen voneinander getrennt sind; in diesem Fall ist die Berechnung absoluter Oberflächenwerte aus der Kapillaritäts-

gleichung unbedingt fehlerhaft. Die Methode stellt sicher eine wesentliche Bereicherung unseres Schatzes an relativen dispersoidanalytischen Meßarten dar, doch möchte der Verfasser auf Grund eigner Anschauungen sie nicht als Methode der absoluten Dispersitätsgradbestimmung angesehen wissen.

Zur Messung der Kapillaritätswirkung stehen zwei Methoden zur Verfügung, nämlich die des kapillaren Aufstiegs und die der Permeabilität.

2. Der kapillare Aufstieg.

Offensichtlich kann man die Einstellung des Kapillaritätsgleichgewichts von zwei Seiten aus erfolgen lassen. Man kann in eine Säule des zu untersuchenden Pulvers von unten das Dispersionsmittel aufsteigen lassen oder dasselbe von oben aufgießen und unten abfließen lassen. Nach beiden Methoden ist von verschiedenen Autoren gearbeitet worden. Über zu erwartende Unterschiede zwischen den Meßwerten der beiden Methoden theoretisiert Bagger[1]) wie folgt: „Das Niveau des von oben hineindringenden Wassers wird in den Röhren geneigt sein, sich tiefer zu stellen, als dem hydrostatischen Gleichgewicht entspricht. Der Meniskus wird nach unten zu konkav. Die Kapillarität unterstützt also die Schwerkraft beim Hineindringen des Wassers, doch wird diese Unterstützung beim Hineindringen des Wassers von oben in einem Boden von wenig Belang sein im Vergleich zu der Schwerkraftswirkung. Ja, es wird die Kapillarität dem Tiefsinken des Wassers zum Teil entgegenwirken, da der Meniskus des Wassers (? D. Verf.) beim Austreten aus den kleinen Röhrchen sich nach unten wölbt und dementsprechend die Kapillarität nach oben wirkt. Beim Hineindringen des Wassers in einem Boden von unten ist die Kapillaritätswirkung dagegen von ausschlaggebender Bedeutung. Das Niveau des Wassers ist geneigt, sich höher zu stellen, als es dem hydrostatischen Gleichgewicht entspricht."

Wenn man die erstgenannte Methode, das Wasser von unten eindringen zu lassen, anwenden will, so kann man nach Wollny[2]) und Mitscherlich[3]) das zu untersuchende System in Glasröhren (von ca. 2 cm Durchmesser) einfüllen, welche unten mit einem Tülllappen zugebunden sind, und diese Röhren unten in das Dispersionsmittel stellen. Die Steighöhe wird dann an einem Zentimetermaßstab von dem Wasserspiegel des unteren Gefäßes ab abgelesen.

Die Methode hat die Nachteile, daß die Pulversäule, die meist bei der Benetzung eine Verkürzung erfährt, nicht im ganzen nach unten nachrutscht, sondern in mehreren Stücken abreißt, so daß sie erst wieder zusammengeklopft werden muß. Der Hauptnachteil ist aber die große Verzögerung, mit der bei feindispersen Systemen das Wasser aufsteigt. An tonhaltigen Böden beobachtet Mitscherlich, daß nach 9 Monaten noch

---

[1]) W. Bagger, Diss., 40 (Königsberg 1902).
[2]) E. Wollny, Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik 7, 281 (1884).
[3]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. 30, 413 (1901).

keine konstante Steighöhe erreicht war! Auch Hackett[1]) fand, daß noch nach einem Jahre die Einstellung des kapillar aufsteigenden Wassers in Sand und Erde keinen Grenzwert erreicht hat. Unter diesen Umständen ist die Meßart selbstverständlich nicht dispersoidanalytisch verwertbar. In anderen Systemen geht die Einstellung schneller vor sich. Wollny[2]) erhielt für Quarzsande folgende Zahlen:

Korngröße	0,071 bis 0,110 mm	0,114 bis 0,070 mm	0,171 bis 0,114 mm	0,25 bis 0,171 mm	0,5 bis 0,25 mm	1 bis 0,5 mm	2 bis 1 mm
Nach 24 Stunden	11,2	17,5	11,2	11,0	8,5	4,6	3,0
Nach 48 Stunden	89,0	43,5	23,0	22,0	15,0	8,1	4,4

Wollny berichtet allerdings nicht, wann das endgültige Gleichgewicht erreicht war. Nach Bagger (l. c.) kann man bei feinkörnigem Boden mit Steighöhen von 2 m und mehr rechnen; da andererseits in Böden mit Körnern von ca. 1 mm Durchmesser der Aufstieg nur einige Zentimeter beträgt, erscheint die Kapillaritätsmethode als eine sehr empfindliche.

Unter Berücksichtigung der obengenannten Fehlerquellen, ferner des Umstandes, daß die lange Versuchsdauer der Einführung der Methode hinderlich im Wege stand, benutzte Mitscherlich (l. c.) den umgekehrten Weg und verfuhr folgendermaßen: „In ein ca. 2,5 m langes und 4,5 cm weites Rohr wurde der Boden in kleinen Portionen (um ein Entmischen desselben nach Möglichkeit zu vermeiden) eingeschlämmt, und zwar so weit, bis das Rohr ziemlich mit Boden gefüllt war. Bei tonhaltigen Bodenarten war es dabei, um den Boden ganz von der anhaftenden Luft frei zu bekommen, erforderlich, denselben vorher in kleineren Portionen unter Wasser zu evakuieren. Beim Einfüllen des Bodens wurde das Rohr derartig geneigt, daß die Substanz langsam an der Glaswand herabrutschte, um so das Eindringen von Luftblasen zu vermeiden. Das mit Boden und Wasser bis oben heran vollgefüllte Rohr, welches unten mit einem Kautschukstopfen verschlossen war, wurde nun oben mit einem Tülllappen zugebunden, mit Wasser nochmals aufgefüllt, sodann mit der Hand dicht verschlossen, umgedreht und in ein Gefäß mit Wasser eingesetzt. Öffnete man nun oben den Stopfen, so sank der Wasserspiegel sehr schnell, wie man dies an der durch die nachdringende Luft am Glase bewirkten totalen Reflexion des Lichts gut beobachten konnte, und stellte sich schließlich auf die Steighöhe ein, welche wie sonst gemessen wurde.

„Die einzelnen Substanzen verhielten sich bei dieser Bestimmung sehr verschieden. Reine Tonsubstanz verschloß sich gegen das nachdringende Wasser, setzte sich in diesem ab und filtrierte fast gar nicht. Die Steighöhe war jedenfalls in der 2,50 m hohen Säule noch keineswegs erreicht; dasselbe gilt für den reinen kohlensauren Kalk, welcher zwar filtrierte, in welchem

[1]) F. E. Hackett, Trans. Faraday Soc. **17**, 260 (1922).
[2]) E. Wollny, Zit. nach W. Bagger (l. c.).

aber der Wasserstand bei dieser Höhe vollkommen stehenblieb. Am besten gestalteten sich die Resultate bei gleichförmigem Material. Bei verschiedenen Sandarten stellte sich die Steighöhe schon in 12—24 Stunden ein, und dieselben gestatteten auch eine leidlich genaue Ablesung" (Mitscherlich).

Als Beispiele für die absolute Oberflächenberechnung aus Kapillaritätswerten mögen die Versuche Mitscherlichs (l. c.) an Schrotkörnern, Quarzsand und Seesand folgen:

„Von den Schrotkörnern wogen 300 Stück 4,5241 g, mithin ein Korn = 0,01508 g. Da das spezifische Gewicht des Bleies 11,37 ist, so nahm 1 Korn mithin ein Volumen von 0,001326 ccm ein. Da es Kugelgestalt hatte, so betrug seine Fläche 0,05835 qcm. Die Oberfläche von einem Gramm dieser Schrote beträgt somit $\frac{0{,}05855}{0{,}01508} = 3{,}871$ qcm $= F$. Die Wasserkapazität der Schrotkörner wurde mit 6,09 % festgestellt. Die Bestimmung der Steighöhe war leider, da sich das Blei nicht gut benetzte, obwohl es zuvor mit Alkohol behandelte wurde, bei längerem Stehen unter Wasser jedoch oxydiert, nicht exakt ausführbar. Die Steighöhe lag zwischen 4,5 und 5,0 cm, also ungefähr bei 4,75 cm, in welcher Höhe auch auf der einen Seite des Steigrohres eine gerade Grenzlinie festgestellt werden konnte. Setzen wir diese Werte in unsere Gleichung ein, so ergibt sich für die rechte Seite:

$$F = \frac{2 \cdot 0{,}0609 \cdot 4{,}75}{0{,}15} \text{ qcm, also } F = 3{,}857 \text{ qcm.}$$

Berücksichtigen wir hier noch die Schwankungen in der Steighöhenbestimmung, so folgt: $F = 3{,}857 \pm 0{,}205$ qcm. Durch direkte Berechnung fanden wir $F = 3{,}871$. Es scheint also somit für Kugeln von gleicher Größe unsere Kapillaritätsgleichung Gültigkeit zu haben.

Die Oberfläche des reinen Quarzsandes hatten wir wie folgt gefunden:

$$F = \begin{cases} 94{,}31 \text{ qcm (Annahme: Kugelgestalt);} \\ 130{,}12 \text{ qcm (Annahme: Würfelgestalt).} \end{cases}$$

Die Steighöhe des Wassers im Sande war 30,2 cm, die Wasserkapazität in dieser Steigsäule betrug pro Gramm 0,268 g. Setzen wir diese Daten in unsere Gleichung ein, so ergibt sich:

$$F = \frac{2 \cdot 0{,}268 \cdot 30{,}2}{0{,}15} = 107{,}9 \text{ qcm.}$$

Es muß also, soll unsere Gleichung auch durch diesen Versuch bestätigt werden,

$$107{,}9 \text{ qcm} = \begin{cases} 94{,}31 \text{ qcm} \\ 130{,}12 \text{ qcm} \end{cases}$$

sein, was auch in der Tat der Fall ist.

Während der Quarzsand noch ziemlich homogen war, wechselte der Seesand ziemlich stark, sowohl in der Größe wie auch in der Form, wenngleich auch hier die Kugelgestalt natürlich überwog. Je 500 Körner dieses Sandes wogen 0,0160 und 0,0161 g, mithin 1 Korn 0,000,0321 g. Das Volumen desselben betrug bei einem spezifischen Volumen von 0,378 = 0,000012134 ccm. Die Fläche betrug somit unter der Annahme der Würfelgestalt 0,003168 qcm, unter der Annahme der Kugelgestalt 0,002296 qcm. Diese Fläche, dividiert durch das Gewicht eines Sandkornes, ergab als Fläche pro Gramm Seesand:

$$F = \begin{cases} 71{,}52 \text{ qcm;} \\ 98{,}70 \text{ qcm.} \end{cases}$$

Aus der Steighöhe ($h = 20{,}5$ cm) und der aus dem Steigrohre bestimmten Wasserkapazität ($W_c = 0{,}263$) berechnet sich die Fläche des Sandes nach der Gleichung:

$$F = \frac{2 \cdot 0{,}263 \cdot 20{,}5}{0{,}15} = 71{,}90 \text{ qcm.}$$

Auch

$$71{,}90 \text{ qcm ist} = \begin{cases} 71{,}52 \text{ qcm} \\ 98{,}70 \text{ qcm} \end{cases}$$

und wird durch diese Versuche somit unsere Gleichung zwischen der Fläche, der Wasserkapazität und der Steighöhe des Bodens vollauf bestätigt. In beiden Fällen liegt die mit Hilfe der Kapillarität gefundene Flächengröße der für die Kugelgestalt der Teilchen berechneten viel näher, was wohl durch die Gestalt der Sandkörner bedingt sein kann."

3. Die Permeabilität.

Unter „Permeabilität" (Bagger)[1] oder Leitungsfähigkeit (Mitscherlich)[2] wird die Durchlässigkeit einer Pulverschicht für Luft oder eine Flüssigkeit verstanden; da die Bestimmung mit Luft experimentell schwieriger ist als die mit Flüssigkeiten, ist letztere allein in der Literatur als ausgearbeitete Methode zu finden. Während sich Bagger (l. c.) über die theoretischen Grundlagen der Methode im unklaren befand, entwickelte Mitscherlich folgende Anschauung: „Die Leitungsfähigkeit des Bodens für Wasser und Luft wird durch den Widerstand bestimmt, welchen das Wasser und die Luft im Boden erleiden. Dieser besteht vornehmlich in der Reibung an den Wänden der festen Substanz. Die Leitungsfähigkeit steht also in umgekehrtem Verhältnis zur Größe der Oberfläche der festen Substanz; sie wird um so geringer werden müssen, je enger die Hohlräume

[1]) W. Bagger, Diss., 50 (Königsberg 1902).
[2]) A. Mitscherlich, Landw. Jahrb. **30**, 374 (1902).

zwischen den festen Bodenpartikelchen werden, da in demselben Maße die Oberfläche im Verhältnis zu dem Hohlraumvolumen wächst, und umgekehrt."

Als Apparatur benutzt man am besten einen Apparat von Welitschkowsky[1]) und Wollny[2]). Nach Bagger (l. c.) bestand „dieser Apparat aus einer 75 cm langen und 4 cm lichtweiten Glasröhre, unten mit einem metallenen Flansch versehen. 5 cm von dem unteren Ende des Rohres und dann auf je 10 cm Entfernung nach oben ist die Glasröhre mit $1^1/_2$ cm langen und 0,5 cm lichtweiten verschließbaren Ausflußöffnungen (Glastuben) versehen. Am unteren Ende ist ferner ein Glashahn zur Entleerung des Rohres angebracht. Am oberen Ende des Rohres wird ein Korkpfropfen, durch welchen eine 0,5 cm lichtweite Glasröhre fast bis unten hinabreicht, aufgesetzt. Am oberen Ende ist diese kleine Röhre mittels einer Gummischlange mit einem Wasserbehälter in Verbindung gesetzt. Zu dem Apparat gehört nun ferner eine 10 cm lange und 4 cm lichtweite Glasröhre, unten mit einem feinen Sieb versehen. Am oberen Ende derselben ist ein Gegenflansch angebracht, so daß diese Röhre mittels Klemmschrauben wasserdicht an dem anderen großen Rohr befestigt werden kann." Fig. 160 zeigt das Schema dieses Apparates.

Fig. 160.
Apparat zur Messung der Permeabilität von Pulvern (nach Welitschkowsky und Wollny).
Erklärung im Text.

„Der Vorgang ist nun folgender: In den kleinen Zylinder wird die Substanzmenge sorgfältig und für alle Proben auf gleiche Weise hineingebracht, nachdem zuerst ein Leinwandlappen unten am Sieb befestigt worden ist. Jetzt wird der Zylinder in Wasser eingestellt, bis die Substanz ganz getränkt ist.

„Für die feineren Pulver, welche bei der Befeuchtung Raumveränderungen erlitten, mußte Substanz zugesetzt werden, bis der Zylinder von der feuchten Substanz ganz bis oben voll war. Jetzt wurde ein Leinwandlappen auf den Zylinder gelegt und letzterer mittels der vorerwähnten Klemmschrauben am anderen großen Rohr unten angebracht. Aus dem

[1]) Welitschkowsky, Arch. f. Hyg. 2, 499 (1884).
[2]) Wollny, Forsch. 14, 341 (1891).

Wasserbehälter wurde nun durch das dünne Rohr destilliertes Wasser (das Wasser hatte eine Temperatur von 19° C) in den Apparat eingeführt. Die unteren Glastuben waren alle mit Pfropfen verschlossen, so daß das Wasser erst aus den oberen Tuben durch eine hier angebrachte Gummischlange wieder abfließen konnte.

„Die Bodenmasse befand sich also unter dem konstanten Druck einer Wassersäule von 65 cm Höhe.

„Die durch die Substanz in einer gewissen Zeit durchgesickerten Wassermengen wurden in einem Becherglase gesammelt und gewogen" (Bagger [l. c.]).

Zu Messungen ähnlicher Art können an Stelle des Leinwandlappenverschlusses nach Erfahrungen des Verfassers schmale Glasrohre verwandt werden, an die unten Glasfritterfilter[1]) angeschmolzen sind. Für die dispersoidanalytische Verwertung der Permeabilität wichtige Untersuchungen hat Seelheim[2]) angestellt. Er untersuchte 4 Sandproben, von denen er das Korngewicht feststellte. Dieses betrug für I 0,429 mg, für II 0,153 mg, für III 0,0165 mg und für IV 0,0059 mg. Nimmt man als spezifisches Gewicht für die Sande Seelheims etwa 2,7 an, das nach der Zusammenstellung Mitscherlichs[3]) als Mittel gelten kann, so erhält man unter Voraussetzung der Kugelgestalt für die einzelnen Fraktionen folgende Teilchenradien: I, II, III, IV. Nun hat Seelheim zunächst die Durchflußmengen für eine 40,85 cm lange und 1,1 cm breite Sandsäule bei 12° C bestimmt und bei 50 cm Überdruck in 15 Minuten bei Fraktion I 180,9 ccm, bei II 89,7 ccm, bei III 21,02 ccm und bei IV 10,3 ccm erhalten; diese Zahlen bestätigen die Richtigkeit der Formel:

$$Q = Kr^2,$$

die besagt, daß die Durchflußgeschwindigkeiten Q eine Funktion der Quadrate der Teilchenradien sind. — Weiter untersuchte Seelheim die Durchflußgeschwindigkeit durch Sande mit verschiedener, wenn auch nicht allzu ungleicher Teilchengröße. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist

Tabelle 108.
Durchlaufsgeschwindigkeit und Dispersitätsgrad I
(nach F. Seelheim).

Fraktion	Korngewicht mg	Teilchenradius	Durchlaufsvolumen ccm	Mittel aus den Durchlaufsvolumina	Durchlaufsvolumen für das Gemisch
I	0,429	336 μ	180,9	135,3	132,9
II	0,153	238 μ	89,7		
III	0,0165	113 μ	21,02	15,66	15,0
IV	0,0059	81 μ	10,3		

[1]) Z. B. Glasfritter der Firma Schütt & Gen. in Jena.
[2]) F. Seelheim, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 386 (1888).
[3]) A. Mitscherlich, Bodenkunde, 3. Aufl., 20 (Berlin 1911).

Tabelle 108.

Durchlaufsgeschwindigkeit und Dispersitätsgrad II (nach E. Wollny).

Korngröße mm	Wasserdruck in cm	Durch eine Sandsäule von x cm Mächtigkeit fließen in 10 Stunden die angegebenen Liter Wasser von 19° C. x = 10	x = 20	x = 30
0,010—0,071	10	0,244	0,187	0,151
	50	0,396	0,231	0,165
	100	0,586	0,286	0,182
0,071—0,114	10	2,194	1,724	1,425
	50	5,010	2,876	2,037
	100	8,530	4,315	2,802
0,114—0,171	10	20,589	16,417	13,912
	50	42,965	26,505	19,396
	100	70,935	39,115	26,251
0,170—0,25	10	29,570	25,779	20,678
	50	92,82	57,431	42,41
	100	171,86	99,49	69,57
0,25 —0,5	10	57,94	46,024	41,99
	50	203,82	133,07	103,14
	100	386,17	240,64	179,58
1—2	10	311,46	256,77	237,76
	50	844,81	675,27	611,92
	100	1511,50	1198,40	1079,64

das Durchlaufsvolumen durch das Gemisch gleich dem Mittel aus den Durchlaufsvolumen der beiden Fraktionen, sofern deren Dispersitätsgrad nicht zu weit voneinander verschieden ist. Diese experimentell bestätigte Tatsache ist natürlich für dispersoidanalytische Messungen äußerst wichtig.

Als Beispiele zu dieser Meßart seien einige Zahlen Wollnys[1]) für Quarzsand als Tabelle 107 (S. 487) wiedergegeben:

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß der Einfluß der verschiedenen Drucke, mit der das Wasser durch den Sand gepreßt wird, bei feindispersen Pulvern einen geringeren Einfluß hat als bei grobdispersen. Bei ersteren steigt das durchgelaufene 10-Stunden-Volumen höchstens im Verhältnis 1 : 2, wenn der Wasserdruck von 1 : 10 steigt; bei groben Pulvern steigt das durchgelaufene Volumen im Verhältnis 1 : 5 bei Änderung des Wasserdruckes im Verhältnis 1 : 10.

Bei allen vergleichenden Messungen, auch feindisperser Pulver, muß man jedoch den Druck möglichst konstant halten. Beachtlich ist als mögliche Fehlerquelle der Methodik, daß das Pulver eventuell mit großen Wassermassen in Berührung kommt; inwiefern diese auf den Dispersitätsgrad der Pulver einwirken können, ist auf Seite 21ff. dargelegt.

§ 41. Spezielle dispersoidanalytische Methoden der Nahrungsmittelindustrie.

An einzelnen Produkten der Nahrungsmittelindustrie ist man im Laufe der Zeit zu zwei Methoden der Dispersitätsgradbestimmung gekommen, die keine eigentlichen dispersoidanalytischen Meßarten sind und deshalb in diesem Zusammenhang nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen.

1. Chemische Methode.

Es handelt sich hierbei um chemische Untersuchungen, die dann zu dispersoidanalytischen Angaben führen können, wenn die disperse Phase sich in ihrer Zusammensetzung symbath mit der Veränderung der Teilchengröße ändert.

Als Beispiel für eine „chemische Dispersoidanalyse" sei die Bestimmung des Feinheitsgrades des Mehles genannt. Von verschiedenen Autoren ist vorgeschlagen worden, die Bestimmung von Fett und Asche in Mehl auszuführen, denn es hat sich gezeigt, daß mit steigender Feinheit des Mehles der Gehalt an Fett und Asche gleichmäßig abnimmt (Dempwolf[2]). Vedrödi[3]), Cerkez[4]) u. a.). Dies beruht offenbar darauf, daß bei den

---

[1]) Wollny, zit. n. W. Bagger, Diss., 55 (Königsberg 1902).
[2]) Dempwolf, Ann. d. Chem. **149**, 343 (1869).
[3]) Vedrödi, Zeitschr. f. analyt. Chem. **57**, 87, 260 (1898).
[4]) Cerkez, Zeitschr. f. angew. Chem., 663 (1895).

feinsten Mehlen ein größerer Anteil abgesiebt wird, welcher gerade fett- und aschereich ist. Nach König[1]) seien im folgenden die Zahlen angegeben, die Weinwurm an acht Weizenmehlsorten einer Wiener Mühle fand.

	Weizenmehl Nr.								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Fett	0,83	0,92	0,97	1,05	1,10	1,15	1,17	1,28	1,30
Asche	0,47	0,50	0,52	0,55	0,53	0,55	0,56	0,74	0,81

Nach diesen Zahlen würde die Fettbestimmung der Aschebestimmung durchaus vorzuziehen sein.

2. Pekarisieren.

Neben dieser chemischen Analyse ist noch eine andere „Dispersoidanalyse" üblich, deren Wert noch zweifelhafter ist als der der obengenannten Methode; dieses Verfahren wird nach dem Erfinder Pekar „Pekarisieren" genannt[2]). Man beurteilte die Beschaffenheit eines Mehles, auch mit Bezug auf den Dispersitätsgrad, nach der Farbe. Zur Erkennung der Farbunterschiede formt man auf einer Glasscheibe, oder besser auf einem dünnen, glatten (geölten) Brettchen von hartem Holz, aus etwa zwei Teelöffeln (15—20 g) des fraglichen Mehles ein Parallelepiped von etwa 5 cm Länge, 3 cm Breite und 3 mm Höhe, indem man die Oberfläche mit einer zweiten Glasscheibe durch Aufpressen oder durch Auflegen eines Stückchen starken Schreibpapiers und Flachdrücken mit einem Lineal ebnet, worauf man durch Beschneiden mit dem Messer für eine scharfe Begrenzung sorgt. Oder man bedient sich eines besonderen Formstechers, mit dem man aus dem Mehl ein Rechteck heraussticht. Durch Vergleichung der Farbe dieser Rechtecke mit den festgelegten Mehltypen lassen sich schon geringe Unterschiede erkennen. Die Farbenunterschiede treten aber noch deutlicher hervor, wenn man das Brettchen mit den Mehlrechtecken, vorsichtig schräg haltend, einige Minuten unter Wasser taucht, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen.

[1]) J. König, Untersuchungen landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl., 326 (Berlin 1911).

[2]) Zit. n. J. König (l. c.).

NACHTRAG.

§ 6a. Die dispersoidanalytische Interferenzmikroskopie.

1. Theorie.

In neuester Zeit wurde von Gerhardt und v. Baeyer[1]) eine Meßart zur Teilchengrößenbestimmung ausgebaut, die auf dem Prinzip der Interferenzmethode basiert, das seit Michelson[2]) zur Messung der Winkeldistanz von Doppelsternen oder des Winkeldurchmessers einfacher Sterne in der Astronomie benutzt wird. Da man durch Anwendung dieser Rechnungen zu dispersoidanalytischen Messungen gelangt, die gerade in dem Gebiet von 0,1 bis zirka 5 μ[3]) besonders leicht ausführbar sind, welches sich durch die Schwierigkeit der Erfaßbarkeit mittels anderer Methoden auszeichnet, sei die Untersuchung von Gerhardt näher erörtert, zumal da bei den geringen experimentellen Schwierigkeiten zu erwarten ist, daß sich die Meßart schnell allgemein einführen wird.

Die theoretischen Grundlagen sind folgende: Michelson zeigte, daß man von einem Doppelstern zwei Systeme von Interferenzstreifen erhält, wenn man vor das Fernrohrobjektiv einen Doppelspalt stellt; diese Interferenzstreifen sind entsprechend der Winkeldistanz gegeneinander verschoben. Die hierbei der Beobachtung zugängige Überlagerung der Interferenzstreifen führt zur Bildung von Minima und Maxima der Streifenhelligkeit. Aus den Intensitätsintegralen berechnete Michelson den Zusammenhang zwischen der Winkeldistanz α des Doppelsternes, der von diesem ausgestrahlten Wellenlänge λ und der Entfernung s der beiden Spalten voneinander. Es ergab sich für das erste Minimum der Interferenzstreifenhelligkeit die Gleichung:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{s}. \tag{1}$$

Für die weiteren Betrachtungen ist es nun zweckmäßig, mit Gerhardt die Winkeldistanz α durch zwei andere Größen zu ersetzen. Wenn man annimmt, daß die Komponenten des Doppelsternes von der Spaltebene gleich weit entfernt sind und diese Entfernung d genannt wird, so ergibt

---

[1]) U. Gerhardt, Zeitschr. f. Phys. **35**, 697 (1926), **44**, 397 (1927); O. v. Baeyer und U. Gerhardt, Zeitschr. f. Phys. **35**, 718 (1926).

[2]) Michelson, Philos. Magaz. (5) **30**, 1 (1890).

[3]) Nach H. Siedentopf, Koll.-Zeitschr. **36**, Zsigmondy-Festschrift (1925), 10) verhalten sich die Größen der Ultramikronen zum Stern Arkturus wie 1:10^{50}! Trotzdem gelten die gleichen Lichtgesetze.

sich aus Gleichung (1) für den gegenseitigen linearen Abstand e der Komponenten des Doppelsternes folgende Gleichung:

$$e = \frac{1}{2} \frac{\lambda \cdot d}{s}, \tag{2}$$

da $\alpha = e/d$ ist.

Die Michelsonsche Ableitung hat zur Voraussetzung, daß d sehr groß ist. Für den Spezialfall, daß d in der Größenordnung von s ist, folgt nach Gerhardt als Bedingungsgleichung für das erste Verschwinden der Interferenzstreifen:

$$e = \frac{1}{4} \lambda \sqrt{\frac{4\, d^2}{s^2} + 1}\,. \tag{3}$$

Nun nimmt Gerhardt an, daß ein Teilchen im mikroskopischen Dunkelfeld als ein dunkles Scheibchen mit leuchtendem Rand erscheint. Das von je einem Durchmesserende des leuchtenden Ringes ausgehende Licht läßt sich nun theoretisch genau so behandeln wie ein Doppelstern. „Beobachtet man durch ein Mikroskop, vor dem im Abstand d vom Objektträger parallel zu demselben ein Doppelspalt der Spaltdistanz s angebracht ist, die Interferenzen der Lichtstrahlen, die von zwei leuchtenden, auf dem Objektträger befindlichen Punkten kommen, so werden diese Interferenzen verschwinden, sobald zwischen dem Abstand e der Punkte, den Größen s und d sowie der von den Punkten mit gleicher Intensität ausgestrahlten gleichen Wellenlängen λ die durch Gleichung (3) ausgedrückte Beziehung besteht" (Gerhardt).

Nach Abbé (siehe S. 38) ist das Auflösevermögen des Mikroskops gegeben durch die Gleichung

$$e' = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{n \cdot \sin u}, \tag{4}$$

worin e' die kleinste, noch auflösbare Entfernung, n der Brechungsexponent der Immersionsflüssigkeit ist und die Apertur $\sin u$ durch die Gleichung

$$\sin u = \frac{s'}{\sqrt{4 d'^2 + s'^2}} \tag{5}$$

gegeben ist (d' = freier Objektabstand des Objektivs, s' = wirksamer Durchmesser der Frontlinse).

Setzt man nun die Daten der Gleichung (4) in Gleichung (5) ein, so erhält man

$$e = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{\sin u} \tag{6}$$

oder für Immersionssysteme

$$e = \frac{1}{4} \frac{\lambda}{n \cdot \sin u}. \tag{7}$$

Hieraus folgt, „daß, ähnlich wie beim Fernrohr, auch beim Mikroskop das Auflösevermögen des Instruments durch die Interferenzbeobachtung verdoppelt wird“ (Gerhardt).

Nunmehr ist noch zu erörtern, inwieweit die Annahme, daß man ein dunkles Scheibchen mit leuchtendem Rand theoretisch als zwei Leuchtpunkte auffassen kann, berechtigt ist.

In der ersten Arbeit (1926) nahm Gerhardt an, daß es ohne weiteres zulässig sei, den bei einem kugelförmigen Teilchen vorhandenen leuchtenden Ring so zu behandeln, wie es die Michelsonsche Gleichung für zwei Punkte annimmt. Er glaubte zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Abweichungen, die notwendigerweise vorhanden sein müssen, in der Fehlergrenze der Methodik liegen. — In der zweiten Abhandlung (1927) hat dagegen Gerhardt experimentell festgestellt, daß der Fehler erheblich größer sein kann, und daß das beobachtete e keineswegs dem Teilchendurchmesser ohne weiteres gleichzusetzen ist. Er schaltete in den Strahlengang des Ultrakondensors eine Azimutblende nach Siedentopf[1]) ein, wodurch aus dem leuchtenden Ring zwei nahezu punktförmige Stücke, die voneinander einen Abstand haben, der genau dem Teilchendurchmesser entspricht, herausgeblendet werden. Hierbei ergab sich, daß bei dem Arbeiten ohne Azimutblende der Teilchenradius zu klein gefunden wird, da die Ringzone neben den — angenommenen — Durchmesserenden ihren Einfluß geltend macht. Es muß das erhaltene e also noch mit einem Faktor multipliziert werden; dieser beträgt für das Immersionsobjektiv Zeiss 100 etwa 1,2, d. h. die Teilchen werden ohne Azimutblende um 20 % zu klein gefunden. Unklarere Verhältnisse fand Gerhardt für das Winkel-Zeiss sche Apochromat 7 mm, bei welchem der Korrekturfaktor für kleinste Teilchen 1,6 und für größere 1,2 beträgt. Es ist zu verwundern, daß Gerhardt zur Vermeidung dieser Unsicherheit nicht stets mit Azimutblende beobachtet. Auffallend ist, daß der Faktor 1,2 fast identisch ist mit dem Michelsonschen Faktor 1,22 bei der Verwendung der Gleichung (2) für den linearen Durchmesser einer Sternscheibe; dies deutet doch vielleicht darauf hin, daß der leuchtende Ring erheblicher nach dem Zentrum des Teilchenbildes zu verbreitert erscheint, als Gerhardt anzunehmen geneigt ist.

2. Meßmethoden.

Nach der Gleichung (2) kann man nun die Größe e, die — eventuell nach einer Korrektur — dem Teilchendurchmesser entspricht, auf zwei verschiedene Weisen ermitteln, nämlich entweder durch Variation des Abstandes d zwischen Objektträger und Spaltebene oder durch Veränderung von s, dem Abstand der Spalte. Beide Meßarten wurden von Gerhardt erprobt; für dispersoidanalytische Messungen scheint die letztgenannte vorzuziehen zu sein. Da aber die erstgenannte (fast ohne

[1]) H. Siedentopf, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **25**, 424 (1918).

experimentelle Neuanschaffungen) mit den Einrichtungen des Laboratoriums anzustellen ist, sei sie zunächst kurz erörtert.

Der feste Spalt bestand aus einem Kupferblech von 0,05 mm Dicke, in das zwei gleiche Löcher „mit einiger Übung leicht" gestanzt werden können. Das Blech wurde als Boden einer 2 cm langen Messinghülse so befestigt, daß die Löcher zur Mitte symmetrisch sind. Diese Hülse ist so weit, daß sich in ihr das Objekt des Mikroskops frei bewegen kann. Die Hülse wird durch einen wagerechten Messingstab gehalten, der bei Gerhardt 18 cm lang ist und mit seinem anderen Ende an einem Kreuzschlitten befestigt ist, der den Doppelspalt hebt und senkt. Den Abstand zwischen oberer Objektträgerebene und Spaltebene bestimmt Gerhardt mittels der Mikrometerschraube des Mikroskopes; da diese aber meist nur 2 mm Spielraum hat, legt Gerhardt auf den Objektträger Glasplatten bekannter Dicke, bis der Raum unter der Spaltebene nahezu ausgefüllt ist, und ermittelt den restlichen Abstand mit der Mikrometerschraube; als „Normalplättchen" benutzt er die Verschlußplatten zu Sacharimeterröhren, die genügend planparallel sind[1]). Da diese Plättchen natürlich neben das Objekt auf den Objektträger gelegt werden müssen, muß man diesen mittels des Kreuztisches des Mikroskops, der das Wiederauffinden des zu messenden Teilchens ermöglicht, seitwärts verschieben. Damit hierbei nicht die Immersion zwischen Dunkelfeldkondensor und Objektträger auseinanderfließt, verwendet Gerhardt statt des von Siedentopf[2]) vorgeschlagenen Wassers Zedernöl von 1,515 Brechungsindex.

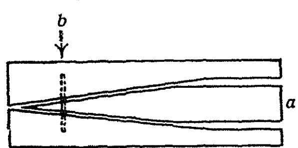


Fig. 161. Der V-Spalt (nach U. Gerhardt).

a = beweglicher Teil des Spaltapparates;
b = Längsspalt, in die Unterlage gefräst.

Auf dem zweiten Wege der Interferenzmessung durch Variation des Spaltabstandes s verfuhr Gerhardt so, daß er einen V-Spalt konstruierte (Fig. 161)[3]), der aus einer festen Unterlagplatte besteht, in die ein rechteckiger Spalt (in der Figur punktiert) eingeschnitten ist, und einem beweglichen Teil mit V-förmigem Spalt. Durch Seitwärtsverschiebung des beweglichen Teiles erhält man Löcher in verschiedenem Abstand. Die Rhombusform der Öffnungen ist ohne Bedeutung. Nach einer einmaligen Eichung kann man den jeweiligen Abstand der Spalte an der Stellung des Kreuzschlittens, mit dem der bewegliche Teil des V-Spaltes verbunden ist, ablesen und somit dessen Mikrometerschraube direkt auf Teilchengrößen in μ eichen.

Während man bei der erstgenannten Methode (Variation von d) den Spalt zwischen Objekt und Objektiv anbringen muß, kann man den V-Spalt

[1]) Von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin.
[2]) H. Siedentopf, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 12, 17 (1910).
[3]) Der V-Spalt wird von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, hergestellt.

auch zwischen Objektiv und Okular anordnen. Hierdurch wird die Verwendung von Objektiven mit sehr kleinem freien Objektabstand oder Immersionsobjektiven ermöglicht. Zu dem Zwecke dieser Spaltanordnung ließ Gerhardt in der Mitte des großen Tubus des Zeiss schen Mikroskopstativs C.C.E. über dem großen Tubusschlitten einen 30 mm breiten und 15 mm hohen Schlitz ausschneiden, in den die Zunge des V-Spaltes eingeschoben werden konnte. Eine Markierung sorgte dafür, daß der Doppelspalt bei der Eichung und jeder Messung stets in die gleiche Lage zu dem betreffenden Objektiv gebracht wurde. Bei 0,5 mm Ganghöhe der Schraube und 100 Trommelintervallen an dem den Spalt bewegenden Kreuzschlitten konnten 5 μ genau abgelesen werden; mit einer geringeren Genauigkeit kommt man jedoch nach Gerhardt auch gut aus. Wichtig ist bei dieser Versuchsanordnung die genaue Zentrierung der Spalte; über die zweckmäßigsten Maßnahmen hierzu muß auf das Original verwiesen werden.

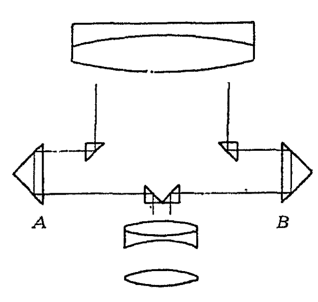


Fig. 162. Der Strahlengang im Interferenzmikroskop (nach H. Siedentopf).
Erklärung im Text.

Als Beleuchtungsquelle diente eine Wolfram-Punktlicht-Lampe (50 Volt 1,3 Amp.), deren Wellenlänge mit $\lambda = 550\ \mu\mu$ angenommen wurde. Bogenlampen sind nicht verwendbar. Eine Linse sammelte das Licht auf den Planspiegel des Mikroskops.

Da die stärksten Okularvergrößerungen zur Beobachtung des Minimums nicht ausreichten, wurde statt des Okulars ein Hilfsmikroskop eingeschoben und durch ein Verbindungsstück mit dem Tubus des eigentlichen Mikroskops starr und zentrisch verbunden.

Siedentopf[1]), der schon vor Gerhardt die Theorie der Interferenzmikroskopie diskutierte, ohne jedoch praktisch verwertbare dispersoidanalytische Angaben zu machen, konstruierte 1925 eine Apparatur, die an jedes Zeiss-Mikroskop angesetzt werden kann. Wie Gerhardt zeigte (s. o.), ist durch die numerische Apertur des Objektivs auch der Interferenzmikroskopie eine Grenze gesetzt. Diese läßt sich nun nach Siedentopf dadurch „sprengen", daß man, wie in Fig. 162 angegeben ist, über den Spalt Prismen und Spiegel anordnet; „die Wirkung für das Meßverfahren ist die, als ob wir die Öffnung des Objekts um so viel erweitert hätten, als der wirksame Abstand der äußeren Prismen oder Spiegel größer ist als die gegebene Öffnung des in der Figur nur schematisch angedeuteten Mikroskopobjektivs. Hätte z. B. das Mikroskopobjektiv die Apertur 1,3 und machten wir den Abstand der äußeren Prismen zehnmal größer, als der Öffnung des Objektivs entspricht, so würden wir Teilchen interferometrisch messen können, die

---

[1]) H. Siedentopf, Koll.-Zeitschr. **36**, Zsigmondy-Festschrift (1925), 1; hier auch die ältere Literatur zur Interferometrie.

rund zehnmal kleiner sind, als der aus der Apertur des Objektivs berechneten Auflösung entspricht ... Die in der Richtung A—B senkrecht zur Mikroskopachse verschiebbaren Prismen können hierbei auch auf Abstände einander genähert werden, die kleiner sind, als der Öffnung des Mikroskopobjektivs entspricht. Damit wäre die Vorrichtung geeignet, sowohl mikroskopische wie ultramikroskopische Längen interferometrisch zu messen. Solange der veränderliche Spaltabstand der Prismen den Durchmesser des Objektivs nicht überschreitet, bleibt man im mikroskopischen Gebiet, sonst ist man im ultramikroskopischen Gebiet. Es hat ersteres deswegen Bedeutung, weil die Längenmessung unter 2 μ im Mikroskop schon beschwerlich auszuführen ist und mikroskopische Teilchen von z. B. 0,4 μ Durchmesser überhaupt nicht mehr in der üblichen Weise genau zu messen sind" (Siedentopf).

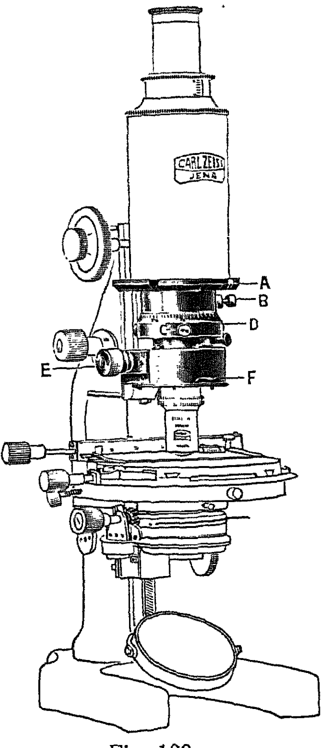


Fig. 163.
Das Interferenzmikroskop H. Siedentopfs.

A = Ansatzschlitten; B = Hebel zum Drehen der Spaltvorrichtung um die Mikroskopachse; C und D = Zentrierschrauben; E = Schraube zum Verstellen des Spaltabstandes; F = Schlitten, der die ersten Prismen trägt.

Die Fig. 163 zeigt die Gesamtanordnung eines Versuchs-Mikrointerferometers am Mikroskop. „Das ganze Interferometer kann am Schlitten A abgenommen werden, um mit Hilfe eines zweiten Schlittens das Mikroskop für andere Zwecke einzurichten. Am Rändel B läßt sich die Meßvorrichtung um die Mikroskopachse drehen und mit den Schrauben C und D zentrieren. Die Teilung an der Trommel E gibt den Spaltabstand an. Im Schlitten F läßt sich die Platte mit den ersten Prismen herausschieben, um das Gesichtsfeld für die gewöhnliche Beobachtung freizugeben. Das Meßbereich wird nicht nur durch den Spaltabstand, sondern auch durch die Wahl des Objektivs variiert. Je schwächere Objektive man wählt, um so größere mikroskopische Längen kann man noch damit messen. — Mit der Ausdehnung der Apertur steigt auch die Vergrößerung. Je weiter die Spalte auseinanderrücken, um so enger rücken die Interferenzstreifen. Sie werden zehnmal so eng, wenn die Spalte sich auf den zehnfachen Abstand entfernen. Um die Streifen zu sehen, muß man die Okularvergrößerung in diesem Falle verzehnfachen. Das geschieht zweckmäßig nicht durch kurz-brennweitige Einzelsysteme, sondern durch Verwendung eines zweiten Hilfsmikroskops, das in den Okulartubus gesteckt wird, und an welchem Okular und Objektiv nach Belieben wechselbar bleiben. Sollen z. B. die Interferenzstreifen einen Abstand von 1 mm haben,

so muß man bei Anwendung von Bogenlicht, Schwerpunkt etwa $\lambda = 0{,}57\,\mu$ und bei $0{,}52\,\mu$ kleinen Teilchen eine Linearvergrößerung von rund 2450fach anwenden. Wollte man zehnmal kleinere Teilchen auf diese Weise messend untersuchen, so würde eine zehnmal höhere Vergrößerung, also in diesem Falle 24500fach, sich ergeben" (Siedentopf).

3. Beispiele zur Veranschaulichung des Meßbereichs.

Wie schon auf Seite 492 erwähnt wurde, wird die Auflösefähigkeit des Mikroskops durch die Interferenzmethode auf das Doppelte gesteigert. Diese theoretischen Ableitungen legten vor allem v. Baeyer und Gerhardt in einer besonderen Abhandlung[1]) dar.

Es ist nun aus mehreren Gründen erforderlich, nachzusehen, wie weit man in der Praxis dieser Meßart gelangen kann, denn z. B. setzt die Theorie u. a. voraus, daß die Spalte eine unendlich kleine Ausdehnung haben soll, eine Forderung, die nicht experimentell realisierbar ist.

Mit der erstgenannten Methode (Abstandsmessung zwischen Objekt und Spaltebene bei fixem Spaltabstand) erhielt Gerhardt Werte, die in der Tabelle 110 wiedergegeben sind.

Tabelle 110.

Ergebnisse der interferenzmikroskopischen Messung der Teilchengröße (nach U. Gerhardt).

Versuch Nr.	Art des Objektes	Abstand Objekt-Spaltebene d	Spaltdistanz s	Spaltbreite b	Teilchendurchmesser in μ		
					direkt	nach Gl. (3)	nach Gl. (1)
1.	Wollastondraht	4,87	1,36	0,90	1,01	0,99	0,98
2.	? (Staub)	6,55	1,23	0,78	1,47	1,47	1,46
5.	Hg-Teilchen	4.33	1,23	0,78	0,90	0,98	0,97
9.	Hg-Teilchen	3,94	1,23	0,78	—	0,89	0,88
8.	Hg-Teilchen	3,88	1,23	0,78	—	0,88	0,87
2.	Mastixteilchen	6,34	2,40	—	0,72	0,74	0,73
4.	Hg-Teilchen	3,11	1,23	0,78	0,68	0,71	0,70
3.	Mastixteilchen	5,43	2,52	1,32	0,54 ?	0,61	0,59
3a.	Mastixteilchen	6,49	2,84	1,50	0,54 ?	0,64	0,63
7.	Hg-Teilchen	2,55	1,23	0,78	0,56	0,59	0,57
10.	Hg-Teilchen	2,69	1,50	—	ca. 0,50	0,51	0,49
11.	Hg-Teilchen	2,57	1,50	—	ca. 0.50	0,49	0,47
12.	Hg-Teilchen	1,84	1,44	0,82	nicht meßbar	0,38	0,35

Aus der Tabelle ersieht man, wie gut die Meßergebnisse der Interferenzmikroskopie mit der direkt bestimmten Teilchengröße übereinstimmen. „Das kleinste gemessene Teilchen (in Versuch 12) hatte einen Durchmesser von $0{,}38\,\mu$. Das dabei benutzte Objektiv hatte eine numerische Apertur

[1]) O. v. Baeyer und U. Gerhardt, Zeitschr. f. Phys. 35, 718 (1926).

von 0,4 und einen normalen freien Objektabstand von 5,1 mm; es hätte also direkt höchstens 0,70 μ aufzulösen vermocht" (Gerhardt).

Nach der zweiten Methode (Variation des Spaltabstandes *s*) unter Benutzung des V-Spaltes gelangte Gerhardt später zu noch feineren Dispersitätsmessungen. Mittels des Zeissschen Leuchtbildkondensors, der Dunkelfeldbeobachtungen unter voller Ausnutzung der Beobachtungsapertur 1,3 zuläßt, „gelang es ohne Schwierigkeiten, Teilchen bis herab zu solchen von 150 $\mu\mu$ Durchmesser zu messen. Direkt hätte man im günstigsten

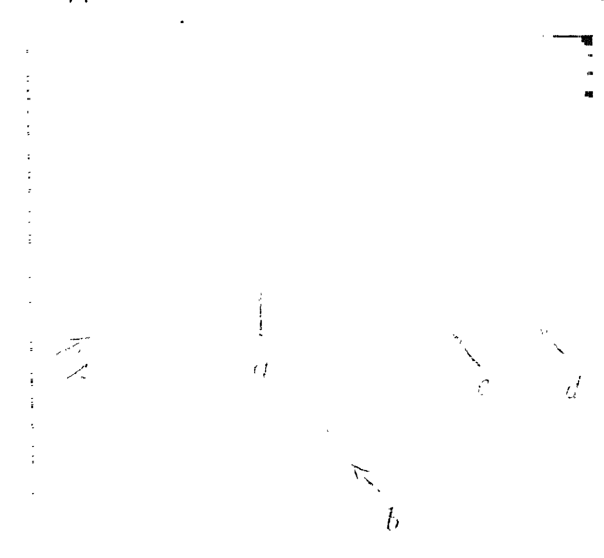


Fig. 164. Interferenzbilder disperser Teilchen I (nach U. Gerhardt).
Erklärung im Text.

Falle mit jener Apparatur nur etwa 212 $\mu\mu$ aufzulösen vermocht" (Gerhardt). Mit Sonnenbeleuchtung hoffte Gerhardt noch um 30 $\mu\mu$ weiterzukommen.

Alle bisher mitgeteilten Messungen beruhten auf der subjektiven Einstellung des Effekts, aus etwa 10 Messungen wurde jeweils der Mittelwert bestimmt. Um objektive Feststellungen machen zu können, benutzte Gerhardt in seiner zweiten Arbeit das Zeisssche photographische Okular (Phoku) nach Siedentopf. Als Beispiel für die Optik sei diejenige der im Folgenden wiedergegebenen Aufnahmen angeführt:

Beobachtungsobjektiv: Winkel-Zeisssches Apochromat 7 mm (num. Apertur 0,65).

Objektiv im Hilfsmikroskop: Zeiss-Apochromat 16 mm (num. Apertur 0,3).

Die Zusatzlinse L des Phoku wurde fortgelassen. Belichtungszeit 2,5 Min. Vergrößerung des Plattenbildes etwa dreifach. Die Figg. 164 und 165 zeigen drei Abbildungen aus der Publikation von Gerhardt, die erkennen lassen, welch feine Unterschiede man mit der Interferenzmikroskopie noch feststellen kann. Man sieht in Fig. 164 „in den Mitten der Teilchenbilder, daß Teilchen b die Streifen etwas schärfer zeigt als a, dies schärfer als e und dies schärfer als c. In der Tat ergab die subjektive Messung, bei der natürlich das jeweilige Teilchen in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht wurde und der Unterschied so deutlicher herauskam, die Durchmesser $b = 945\ \mu\mu > a = 865\ \mu\mu > e = 832\ \mu\mu > c = 785\ \mu\mu$. Auch an Teilchen d bemerkt

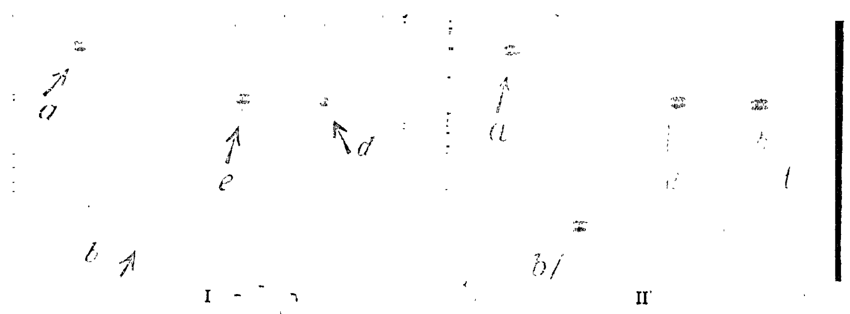


Fig. 165. Interferenzbilder disperser Teilchen II (nach U. Gerhardt). Erklärung im Text.

man in der Figur ein Verwaschenwerden der Streifen. Doch macht sich hier neben dem beginnenden Einfluß der Bildfeldwölbung störend bemerkbar, daß d nicht mehr ganz im Fokus des Leuchtbildkondensors liegt. In Figur 165 I sind daher die Teilchen e und d noch einmal, jedoch in der Mitte des Gesichtsfeldes im Fokus des Kondensors liegend aufgenommen ... Der geübte Beobachter erkennt jedoch auch hier schon, daß sich, von großen Spaltabständen kommend, die größte Verwaschenheit in d etwas früher einstellen wird als in e. Noch besser zeigt dies Fig. 165 II. In ihr ist für d fast die Stelle der größten Verwaschenheit erreicht, für e jedoch noch nicht ganz. Die subjektive Messung ergab die Durchmesser $e = 832\ \mu\mu > d = 824\ \mu\mu$. Derartig kleine Unterschiede in der Größe der Teilchen können also bei diesen Durchmesserwerten noch mit der Methode festgestellt werden" (Gerhardt).

AUTORENREGISTER.

SACHREGISTER.

Die als Beispiele für Dispersoidanalysen angeführten oder für die dispersoidanalytische Methodik wichtigen Substanzen sind in dem diesem Sachregister folgenden Stoffregister zusammengestellt.

Abkürzungen:
DA = Dispersoidanalyse, DG = Dispersitätsgrad.





STOFFREGISTER.

Die als Beispiele für Dispersoidanalysen angeführten oder für die dispersoidanalytische Methodik wichtigen Substanzen.

Abkürzungen:
DA = Dispersoidanalyse, DG = Dispersitätsgrad.

[1] (Siehe auch **K** und **Z.**) Der seiner Ansicht nach sinnlosen, „modernen" Orthographie in der Chemie schließt sich der Verfasser nur gezwungenerweise an.